Aristina Parotă * Andy-Daniela Vasile

PROBLEME DE CHIMIE APLICATĂ

VOL. 2

Editura Tehnică



Dr. ing. Aristina Parotă ★ ing. Andy-Daniela Vasile

PROBLEME DE CHIMIE APLICATĂ

Vol. II



Editura Tehnică
București – 1988

CUPRINS

Capitolul 3

STRUCTURA MOLECULARĂ ŞI MECANISME DE REACŢIE

3.1. DETERMINAREA FORMULEI BRUTE ŞI MOLECULARE A COMPUŞILOR ORGANICI *(GENERALITĂŢI ŞI PROBLEME REZOLVATE)*

Formula chimică reprezintă notaţia unei molecule dintr-o substanţă şi arată compoziţia calitativă şi cantitativă a acelei molecule (arată elementele din care este formată substanţa şi cîţi atomi din fiecare element intră în compoziţia moleculei).

Formula brută este formula care indică felul atomilor şi raportul numeric în care se găsesc aceştia unii faţă de ceilalţi în masa unui compus organic.

Formula moleculară este formula care indică felul şi numărul atomilor care intră în alcătuirea unei anumite molecule.

Aceste formule se pot stabili pe baza datelor analizei elementare calitative şi cantitative – cu condiţia esenţială ca analizele să fie făcute unor substanţe perfect pure.

Formula moleculară a unui compus organic apare întotdeauna ca o succesiune de simboluri chimice ale elementelor organogene plasate în ordinea importanţei lor, urmate, de la caz la caz, de indicii numerici respectivi. De exemplu: C_6H_{12}; C_2H_6O; $C_3H_7O_2N$; $C_3H_5O_2NBr_2$ etc. Totuşi, nu orice înşiruire de simboluri şi de indici numerici reprezintă o formulă moleculară reală. Unul din criteriile de verificare a validităţii unei formule moleculare este acela că suma tuturor covalenţelor elementelor componente este un număr par.

Dacă aplicăm acest criteriu formulei: $C_6H_{11}O_2NBr_2$ putem scrie următoarele:

– cei 6 atomi de carbon participă cu: $6 \cdot 4 = 24$ covalenţe
– cei 11 atomi de hidrogen participă cu: $11 \cdot 1 = 11$ covalenţe

— cei 2 atomi de oxigen participă cu: $2 \cdot 2=4$ covalențe
— atomul de azot participă cu: $1 \cdot 3=3$ covalențe
— cei 2 atomi de brom participă cu: $2 \cdot 1=2$ covalențe

Total număr covalențe .... $=44$
un număr par care confirmă realitatea unei asemenea formule moleculare.

Formula moleculară a unui compus organic nu informează nimic despre interacțiile dintre atomii componenți ai moleculei de compus organic.

În realitate, însă, o formulă moleculară reprezintă compoziția unei molecule, în care toți atomii prezenți sînt legați între ei prin legături covalente și au un anumit aranjament spațial în cadrul moleculei respective. Aceste două aspecte definesc structura chimică a unui compus organic.

Deci, prin structura unei substanțe, se înțelege felul și numărul atomilor care formează moleculele substanței respective, tipul de legături prin care se unesc aceștia pentru a forma o moleculă, ordinea în care se leagă sau se succed în moleculă, precum și dispoziția lor spațială.

Structura unui compus organic poate fi stabilită pe baza datelor experimentale obținute, prin studiul efectuat asupra substanței respective prin diverse metode și poate fi redată cu ajutorul formulelor de structură sau prin modele moleculare. Aceste aspecte se vor discuta pe larg în capitolele 3.2—3.4 din prezenta lucrare.

Revenind la formula moleculară — subiectul propriu-zis al acestui capitol — este de menționat un aspect teoretic interesant și anume, introducerea unui termen cu ajutorul căruia se pot face aprecieri asupra determinării formulei moleculare a unui compus organic. Acest termen, care este o mărime teoretică, se numește indice de deficit de hidrogen, cifră de nesaturare sau nesaturare echivalentă (*N.E.*). Indicele de deficit de hidrogen reprezintă numărul de perechi de atomi de hidrogen care trebuie eliminați din formula alcanului saturat (C_nH_{2n+2}) pentru a obține formula moleculară a compusului respectiv.

Indicele de deficit de hidrogen al unei substanțe cu structură necunoscută se obține comparînd conținutul de hidrogen al compusului cu cel al alcanului care conține în moleculă același număr de atomi de carbon.

În cazul hidrocarburilor, numărul de atomi de hidrogen dintr-o moleculă scade cu cîte doi la închiderea unui ciclu sau formarea unei duble legături în structura moleculei. Indicele de deficit de hidrogen este așadar un număr egal cu suma numărului de cicluri și legături multiple (tripla legătură are un indice 2) din moleculă.

Problemă rezolvată

1. Pentru compusul C_5H_8 să se calculeze indicele de deficit de hidrogen (NE) și să se dea exemple de structuri posibile.

Alcanul saturat$=C_5H_{12}$

$$\Delta H=12-8=4$$

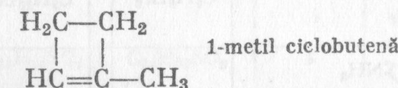
$$N.E.=\frac{4}{2}=2.$$

Exemple de structuri:

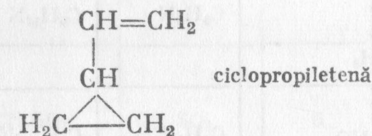
— compus cu 2 duble legături:



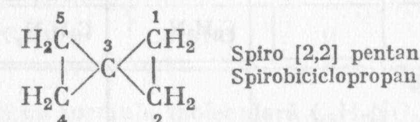
— compus cu 1 ciclu și 1 dublă legătură:



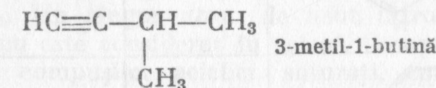
și



— compus cu 2 cicluri saturate



— compus cu 1 triplă legătură



Indicele de deficit de hidrogen poate fi extins și la alți compuși în afară de hidrocarburi, aplicînd următoarele reguli:

— prezența oxigenului (sau sulfului) nu modifică indicele de deficit de hidrogen;

— fiecare atom de halogen este considerat echivalent cu un atom de hidrogen;

— fiecare atom de azot din moleculă mărește cu unu numărul atomilor de hidrogen din compusul saturat corespunzător.

Tabelul 3.1. **Indici de deficit de hidrogen ai unor compuși organici reprezentativi**

Structura	Formula	Formula compusului înrudit	Indicele de deficit de hidrogen	Identificarea structurilor cu deficit de hidrogen
1	2	3	4	5
—Cl	C_6H_5Cl	$C_6H_{13}Cl$	4	3 C=C 1 ciclu
HC≡C—CH—CH_2Br CH_2Br	$C_5H_6Br_2$	$C_5H_{10}Br_2$	2	2 de la C≡C
NH_2 CH_3	C_5H_9N	$C_5H_{13}N$	2	1 C=C 1 ciclu
—NO_2	$C_6H_{11}NO_2$	$C_6H_{15}NO_2$	2	1 N=O 1 ciclu
CH_3—C≡N	C_2H_3N	C_2H_7N	2	2 de la C≡N
C_2N_5 N	$C_{11}H_{11}N$	$C_{11}H_{25}N$	7	4 C=C 1 C=N 2 cicluri
O	C_4H_4O	$C_4H_{10}O$	3	2 C=C 1 ciclu
CH_3 H_3C— —C—C_2H_5 O	$C_{11}H_{14}O$	$C_{11}H_{24}O$	5	3 C=C 1 C=O 1 ciclu

Tabelul 3.1. (continuare)

1	2	3	4	5
Cl —OH] OH	$C_6H_5O_2Cl$	$C_6H_{13}O_2Cl$	4	3 C=C 1 ciclu
CH_3—CH=CH—CH_2—SH	C_4H_8S	$C_4H_{10}S$	1	1 C=C
O^- —S^{++}— CH_3 O^- CH_3	$C_{14}H_{14}SO_2$	$C_{14}H_{30}SO_2$	8	6 C=C 2 cicluri
O^- CH_3—S^{++}—OH O^-	CH_4SO_3	CH_4SO_3	0	
$(C_2H_5)_3N^+$—O^-	$C_6H_{15}NO$	$C_6H_{15}NO$	0	

De exemplu, compusul cu formula moleculară $C_5H_7NO_2Cl_2$ se poate scrie mai întîi ca $C_5H_9NO_3$ înlocuind halogenii (atomii de clor) cu hidrogeni, iar compusul corespunzător (saturat și aciclic) trebuie să fie $C_nH_{2n+2+1}NO_3 = C_5H_{13}NO_3$. Un singur atom de azot introduce un H la C_nH_{2n+2}, iar oxigenul nu este considerat în calcul. Compusul saturat va fi: C_5H_{12}. Formulele compușilor aciclici, saturați, corespunzători pot fi scrise formal astfel:

$$C_nH_{2n+2}O_m$$

$$C_nH_{2n+2-m}X_m$$

$$C_nH_{2n+2+m}N_m$$

Aceste relații sînt ilustrate de exemplele date în tabelul 3.1.

Indicele de deficit de hidrogen poate lua numai valori întregi și pozitive (inclusiv zero). Această condiție reprezintă un al doilea cri-

teriu de verificare a validității unei formule moleculare, care poate să respecte criteriul parității covalențelor (enunțat mai înainte), dar să nu fie totuși reală.

Se consideră un compus organic de formulă generală: $C_xH_yO_zN_\alpha X_\beta$. Indicele de deficit de hidrogen (*NE*) se poate calcula cu formula:

$$NE=\frac{(2x+2)-(y-\alpha+\beta)}{2} \quad (1)$$

Problemă rezolvată

1. Fie compusul organic de formulă moleculară $C_8H_{18}O_3Br_2$. Verificați validitatea acestei formule.

În acest compus elementele participă cu: $8\cdot4+18+3\cdot2+2\cdot1=58$ covalențe. 58 fiind un număr par, înseamnă că formula compusului se supune criteriului parității covalențelor, prin urmare ar trebui să fie reală.

Dar, dacă se calculează și indicele de deficit de hidrogen după formula (1) se obține:

$$NE=\frac{(2\cdot8+2)-(18+2)}{2}=\frac{-2}{2}=-1$$

Indicele de deficit de hidrogen (sau nesaturarea echivalentă *NE*) are valoare negativă. Întrucît formula compusului organic nu se supune condiției: $NE\geqslant0$ (în cazul de față: $NE=-1<0$), înseamnă că ea nu este reală.

Ca urmare, nu poate exista un compus organic cu compoziția dată mai sus.

Stabilirea formulelor moleculare a compușilor organici pe baza analizei elementare calitative și cantitative se face luînd în lucru probe de puritate ridicată. De aceea, este necesară — înainte de efectuarea analizelor în vederea stabilirii formulelor moleculare — o purificare prealabilă a probelor de substanțe. Ca metode de purificare a compușilor organici folosite în laboratoarele de specialitate putem enumera:

— cristalizarea
— distilarea
— extracția
— cromatografia etc.

Criteriul care verifică eficiența acestor procedee de purificare, este variația unei proprietăți fizice pe măsură ce se efectuează purificarea. Astfel, valoarea proprietății alese va trece de la valoarea amestecului (compus impur), la aceea a compusului pur, omogen din punct de

vedere molecular. Cînd valoarea numerică a proprietății fizice rămîne constantă la purificările ulterioare, aceasta demonstrează că substanța este pură, omogenă din punct de vedere molecular.

În nici unul din procedeele enumerate mai sus, purificarea sau separarea nu sînt absolut totale, ci fracțiunile separate din amestec sînt îmbogățite în unul din compuși. Ca urmare, purificarea implică de multe ori numeroase repetări ale procedeului.

Analiza elementară calitativă a compușilor organici. După cum arată și denumirea, analiza elementară calitativă reprezintă metoda de analiză prin care se stabilește felul atomilor ce compun molecula compusului organic cercetat. Elementele prezente în mod obișnuit în compușii organici, în ordinea descrescîndă a frecvenței apariției, sînt: carbonul și hidrogenul, oxigenul, azotul, halogenii, sulful și fosforul etc.

Ținînd seama de caracteristicile compușilor organici și de tipul legăturilor chimice prin care atomii sînt uniți în moleculă, elementele constituente se pot identifica astfel: carbonul și hidrogenul se identifică prin combustia (încălzirea la temperatură ridicată) substanței organice, în prezența oxigenului, operație în cursul căreia carbonul se transformă în CO_2, iar hidrogenul în H_2O, substanțe care se pun ușor în evidență.

Cînd substanța analizată conține în moleculă în afară de carbon și hidrogen, atomi ai altor elemente ca, de exemplu, azot, halogeni, sulf, pentru identificarea acestora se încălzește puternic substanța organică în prezența sodiului metalic. Se formează sărurile de sodiu corespunzătoare: NaCN, NaX, Na_2S etc. Aceste săruri se identifică folosind metodele analizei calitative anorganice.

În concluzie, prin metodele menționate, folosite în analiza elementară calitativă, din substanțele organice rezultă substanțe anorganice, cum sînt: H_2O, CO_2, NaCN, NaX, Na_2S etc., ușor de identificat.

Oxigenul nu se pune direct în evidență prin analiză elementară.

Analiza elementară cantitativă a compușilor organici. Această analiză indică rapoartele cantitative, exprimate procentual, dintre atomii compusului organic cercetat.

Principiul metodei elaborată de *I. Liebig* (1830) constă în descompunerea termică a substanței organice la 700—900°C în curent de oxigen și în prezența unor agenți oxiganți. Carbonul se transformă în dioxid de carbon, hidrogenul în apă iar azotul se degajă în stare liberă.

Instalația de combustie pentru dozarea carbonului și a hidrogenului, folosită de Liebig și de chimiștii organicieni, care au lucrat ulterior, a fost modificată de *Pregl* (1912) în sensul reducerii dimensiunilor ei și a îmbunătățirii conținutului tubului de combustie, pentru a putea fi folosită la analiza oricărei substanțe organice.

O instalaţie pentru determinarea carbonului şi hidrogenului cuprinde trei părţi:

1) aparate pentru purificarea oxigenului. Oxigenul tehnic trebuie purificat de vaporii de apă şi CO_2 pe care le conţine prin trecerea sa prin tuburi (în formă de U) încărcate cu granule de clorură de calciu sau perclorat de magneziu (anhidronă) ca deshidratanţi şi cu granule de hidroxid de potasiu, pentru reţinerea dioxidului de carbon. La acestea se adaugă un vas de spălare cu acid sulfuric;

2) tubul de combustie este confecţionat din sticlă greu fuzibilă sau din cuarţ. Este încălzit în porţiunea dinspre ieşire cu un cuptor electric. Tot în această porţiune este încărcat cu oxid de cupru şi cromat de plumb, pentru completarea oxidării produşilor de ardere şi reţinerea oxizilor de sulf, cu sită de argint pentru reţinerea halogenilor şi cu dioxid de plumb pentru reţinerea oxizilor de azot în cazul în care substanţa de analizat conţine pe lîngă carbon, hidrogen, oxigen şi celelalte elemente: sulf, halogeni sau azot, care nu trebuie să ajungă în vasele de absorbţie pentru că pot fi reţinute şi astfel se modifică rezultatele;

3) vasele de absorbţie pentru apă, respectiv pentru dioxidul de carbon. Vasul de absorbţie pentru apă, confecţionat din sticlă, este în formă de U şi se încarcă cu granule de clorură de calciu, pentaoxid de fosfor sau anhidronă.

Vasul de absorbţie pentru dioxidul de carbon este umplut cu o soluţie de hidroxid de potasiu, granule de calce sodată sau asbest impregnat cu hidroxid de potasiu.

Prin cîntărirea vaselor de absorbţie înainte şi după combustie, ţinînd seama de cantitatea de substanţă luată în analiză şi raportînd la 100 g de substanţă, se află compoziţia (formula) procentuală de carbon şi hidrogen a substanţei, din care se deduce formula brută.

Dacă suma procentelor obţinute este mai mică de 100% iar analizele calitative indică absenţa unor elemente ca azotul, sulful şi halogenii, atunci probabil că este prezent oxigenul.

În mod frecvent se presupune că diferenţa dintre 100% şi suma procentelor de carbon şi hidrogen reprezintă conţinutul de oxigen al compusului.

Un procedeu mai precis implică determinarea directă a oxigenului, care se efectuează printr-un fel de combustie inversă. Deoarece carbonul din probă este determinat prin reacţia cu oxigenul, deci oxigenul din probă poate fi determinat prin încălzirea cu carbon la aproximativ 1 100°C. Se obţine oxid de carbon care se dozează prin trecerea gazului prin pentoxid de iod şi titrarea iodului pus în libertate cu soluţie de tiosulfat de sodiu. În cazul cînd substanţa conţine şi azot se poate

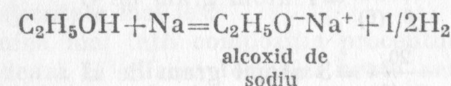
aplica metoda iniţiată de *Dumas* (1831), care constă în combustionarea substanţei într-un tub cu oxid de cupru şi reducerea oxizilor de azot formaţi la azot elementar cu ajutorul unei site de cupru. Combustia se realizează în prezenţa unui curent de dioxid de carbon care antrenează azotul spre o biuretă de gaze (azotometru), plină cu o soluţie de hidroxid de potasiu, în care se absoarbe dioxidul de carbon şi rămîne azotul al cărui volum se măsoară. Cunoscînd volumul de azot şi cantitatea de probă luată în lucru, se determină cu uşurinţă conţinutul procentual în azot al compusului organic respectiv.

Tot pentru determinarea azotului se poate folosi metoda Kjeldahl care constă în încălzirea substanţei organice cu acid sulfuric concentrat (şi cu adaosuri care accelerează reacţia) pînă cînd se obţine un lichid incolor şi limpede. Azotul trecut astfel în amoniac reacţionează cu acidul sulfuric trecînd în sulfat de amoniu. Soluţia de acid sulfuric şi sulfat de amoniu se alcalinizează puternic. Amoniacul degajat se captează în soluţie de acid clorhidric şi se titrează

Sulful şi halogenii sînt determinaţi prin distrugerea totală a compusului organic cu acid azotic fumans la cald (metoda Carius) sau cu pentoxid de fosfor (metoda Parr). Ionii de sulfat sau de halogenură din rezidu sînt precipitaţi şi cîntăriţi sub formă de sulfat de bariu sau de halogenură de argint.

Metoda Carius pentru determinarea halogenilor din compuşii organici constă în principiu din următoarele: se încălzeşte substanţa cu acid azotic fumans şi azotat de argint, la 200–300°C, în tub închis, timp de cîteva ore; carbonul şi hidrogenul sînt oxidaţi, iar halogenii sînt fixaţi sub formă de halogenuri de argint, care se determină gravimetric.

Pentru determinarea halogenilor, mai simplă este însă metoda Stepanov, care constă în încălzirea soluţiei alcoolice a substanţei cu o mică cantitate de sodiu (sau potasiu) metalic. Are loc descompunerea derivatului halogenat de către ionii de sodiu ai moleculei de alcoxid, rezultată din reacţia:


$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5O^-Na^+ + 1/2H_2$$
alcoxid de sodiu


$$C_2H_5O^-Na^+ + RCl = Na^+Cl^- + C_2H_5OR$$

Cantitatea de NaCl rezultată este determinată după reacţia cu o soluţie de azotat de argint:


$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3.$$

Pentru determinarea formulei moleculare a unui compus organic este nevoie de masa moleculară a acestuia. Aceasta se determină cel mai exact din spectrul de masă al probei.

Alte metode, foarte mult utilizate înainte de apariţia spectrelor de masă, se referă la determinarea micşorării punctului de congelare (metoda crioscopică Rast), a densităţii de vapori la substanţele volatile sau a variaţiei legii lui Raoult, de exemplu metoda Signer de distilare izotermă etc.

Se dau mai jos cîteva exemple de calcule care au ca scop determinarea formulei brute şi moleculare a unor compuşi organici supuşi analizelor calitative şi cantitative.

Probleme rezolvate

1. O hidrocarbură gazoasă conţine 20% hidrogen. Determinaţi formula brută şi moleculară a acesteia. Dacă hidrocarbura se supune combustionării după metoda Pregl, aflaţi cu cît % va fi mai mare masa gazelor rezultate din reacţie faţă de masa iniţială a hidrocarburii.

Rezolvare

Hidrocarbura conţine deci: 20% H şi respectiv 100—20=80% C.

Formula brută se determină astfel:

— numărul care reprezintă conţinutul procentual al fiecărui element se împarte la masa atomică a elementului şi astfel se obţine numărul de atomi-gram care se găsesc în 100 g hidrocarbură.

pentru C: $\frac{80}{12}=6,(6)$ atomi gram de C;

pentru H: $\frac{20}{1}=20$ atomi gram de H;

— se raportează valorile obţinute la cea mai mică dintre ele şi astfel se află raportul în care atomii diverselor elemente (în cazul nostru C şi H) se găsesc unul faţă de altul în compusul organic (hidrocarbură).

$$\frac{6,(6)}{6,(6)}=1 \text{ atom gram de C}$$

$$\frac{20}{6,(6)}=3 \text{ atomi gram de H}$$

— raportul dintre atomii de C şi H va fi 1 : 3. Formula brută sau empirică va fi deci: CH_3.

Însă nu există o hidrocarbură cu această formulă moleculară. Formula moleculară a unei hidrocarburi cu această formulă brută este de forma: $(CH_3)_n$.

În urma discuţiei asupra acestei formule moleculare rezultă:

— pentru $n=1$ formula moleculară CH_3 nu convine;

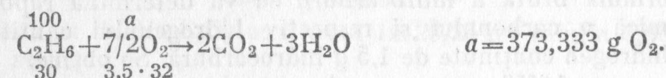
— pentru $n=2$ formula moleculară C_2H_6 convine, etanul fiind un alcan gazos;

— pentru $n=3$ formula moleculară C_3H_9 nu convine;

— pentru $n=4$ formula moleculară C_4H_{12} nu convine;

— pentru $n\geq5$ formulele moleculare obţinute conţin un număr foarte mare de atomi de hidrogen faţă de hidrocarburile saturate (alcani) cu acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă, şi de aceea ele sînt imposibile.

Se consideră că se combustionează 100 g etan. Reacţia are loc după următoarea ecuaţie chimică:



$$\underset{30}{\overset{100}{C_2H_6}}+\underset{3,5\cdot32}{\overset{a}{7/2O_2}}\rightarrow 2CO_2+3H_2O \qquad a=373,333 \text{ g } O_2.$$

Deci, masa gazelor rezultate din reacţie (CO_2+H_2O) va fi cu 373,333% mai mare decît masa iniţială de etan.

2. În urma combustiei a 1,5 mg compus organic s-au obţinut 4,6047 mg CO_2 şi 2,1977 mg H_2O. Determinaţi formula brută şi moleculară a acestuia.

Rezolvare

Se determină cantităţile de C şi H conţinute de substanţa combustionată:

$$\frac{12}{44}\cdot4,6047=1,2558 \text{ mg C}$$

$$\frac{2}{18}\cdot2,1977=0,2442 \text{ mg H.}$$

Suma acestor cantităţi va fi: $m_{C+H}=1,2558+0,2442=1,5$ mg.

Deci, compusul organic nu conţine decît C şi H, fiind o hidrocarbură.

Formula brută a acestui compus se poate determina în două moduri care vor fi discutate mai jos.

I. Se determină mai întîi compoziţia procentuală a hidrocarburii şi apoi se procedează la aflarea formulei brute analog exemplului 1.

Hidrocarbura va conţine deci:

$$\% \text{ C}=\frac{1,2558}{1,5}\cdot100=83,72\%$$

$$\% \text{ H}=\frac{0,2442}{1,5}\cdot100=16,28\%.$$

Formula brută se determină astfel:

$$\text{pentru C: } \frac{83,72}{12}=6,97\ (6) \quad \Big| \quad 1$$

$$\text{pentru H: } \frac{16,28}{1}=16,28 \quad \Big| \quad 2,333$$

Valorile obţinute indică formula brută $CH_{2,333}$. Dar, este cunoscut faptul că nu se poate combina 1 atom de carbon cu 2,333 atomi de hidrogen.

În această situaţie multiplicăm pentru a obţine numere întregi. Astfel, dacă multiplicăm valorile rezultate din calcul cu trei, formula brută va fi: C_3H_7.

II. Formula brută a hidrocarburii se va determina raportînd la masa atomică a carbonului şi respectiv hidrogenului cantităţile de carbon şi hidrogen conţinute de 1,5 g hidrocarbură. Se obţine:

— pentru C: $\frac{1,2558}{12}$	$=0,1046\,5$	1	3
— pentru H: $\frac{0,2442}{1}$	$=0,2442$	2,333	7

Formula brută va fi deci: C_3H_7.

Formula moleculară $(C_3H_7)_n$ se obţine în urma discuţiei după valoarea lui n:

— pentru $n=1$ formula moleculară va fi: C_3H_7, nu convine;

— pentru $n=2$ formula moleculară va fi: C_6H_{14}, convine hidrocarbura fiind hexanul;

— pentru $n=3$ formula moleculară C_9H_{21}, nu convine;

— pentru $n \geqslant 4$ formulele moleculare vor conţine mai mulţi atomi de hidrogen decît hidrocarburile saturate corespunzătoare aceluiaşi număr de atomi de carbon în moleculă. Ca urmare, acestea nu sînt reale şi nu convin problemei.

3. În urma combustiei a 4,337 mg compus organic oxigenat rezultă 10,35 mg CO_2. Oxigenul din probă se determină prin încălzirea cu carbon a aceleiaşi cantităţi de compus, la aproximativ 1 100°C. Oxidul de carbon obţinut se dozează prin trecerea prin pentoxid de iod şi titrarea iodului pus în libertate cu 28,25 ml soluţie 0,001n tiosulfat de sodiu. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice care au avut loc şi determinaţi formula brută a compusului organic oxigenat.

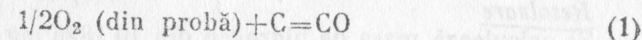
Rezolvare

Cantitatea de carbon conţinută în cele 4,337 mg compus organic este:

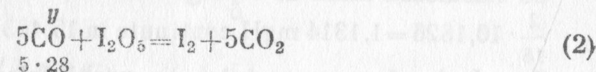
$$\frac{12}{44}\cdot 10,35=2,8227 \text{ mg C.}$$

Restul: 4,337—2,8227=1,5143 mg constituie suma cantităţilor de oxigen şi hidrogen din 4,337 mg compus.

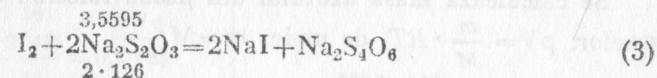
Reacţiile care intervin la determinarea oxigenului din probă sînt următoarele:



$$1/2O_2 \text{ (din probă)}+C=CO \qquad (1)$$



$$\overset{y}{5CO}+I_2O_5=I_2+5CO_2 \qquad (2)$$
$$5\cdot 28$$



$$I_2+2\overset{3,5595}{Na_2S_2O_3}=2NaI+Na_2S_4O_6 \qquad (3)$$
$$2\cdot 126$$

$$E_{Na_2S_2O_3}=M_{Na_2S_2O_3}=126.$$

Cantitatea de $Na_2S_2O_3$ conţinută în 28,25 ml soluţie 0,001n se determină astfel:

1 000 ml soluţie .... $126\cdot 0,001$ g $Na_2S_2O_3$

28,25 ml x

$x=3,5595\cdot 10^{-3}$ g $Na_2S_2O_3=3,5595$ mg $Na_2S_2O_3$.

Din ecuaţiile (2) şi (3) se calculează cantitatea de CO rezultată din reacţia probei cu carbonul.

$$y=1,9775 \text{ mg CO.}$$

Cantitatea de oxigen conţinută în probă va fi deci:

$$\frac{16}{28}\cdot 1,9775=1,13 \text{ mg O}$$

4,337 mg probă conţin: 2,8227 mg C

1,13 mg O

1,5143—1,13=0,3843 mg H.

Se scriu următoarele raporturi:

— pentru carbon: $\frac{2,8227}{12}$	$=0,2352$	3,33	~10
— pentru oxigen: $\frac{1,13}{16}$	$=0,0706$	1	3
— pentru hidrogen: $\frac{0,3843}{1}$	$=0,3843$	5,44	~16

Formula brută a compusului organic oxigenat este deci: $C_{10}H_{16}O_3$.

4. 15,463 mg substanţă organică dă prin combustie după metoda Pregl 10,1826 mg H_2O. Se determină azotul din probă după metoda de analiză Dumas. După analiză, se măsoară un volum de 4,062 ml azot la 854 mm Hg şi 22°C. Spectrul de masă al probei indică greutatea

moleculară a substanţei 41. Determinaţi formula moleculară şi procentele în care sînt conţinute cele trei elemente componente, în substanţa organică.

Rezolvare

Se calculează masa de hidrogen din 10,1826 mg H_2O.

$\frac{2}{18} \cdot 10,1826 = 1,1314$ mgH conţinute în 15,463 mg substanţă organică.

Se calculează masa azotului din probă folosind ecuaţia generală a gazelor: $pV = \frac{m}{M} \cdot RT$, de unde: $m = M \frac{pV}{RT}$

Deci: $m = 28 \frac{854 \cdot 4,062}{62\,400 \cdot 295} = 5,2765 \cdot 10^{-3}$ g $= 5,2765$ mg N.

Substanţa organică — care conţine trei elemente componente (C, H şi N) — va conţine:

$$15,463 - 1,1314 - 5,2765 = 9,0551 \text{ mg C}$$

Se scriu rapoartele:

— pentru C: $\frac{9,0551}{12} = 0,7546$ | 2

— pentru H: $\frac{1,1314}{1} = 1,1314$ | 3

— pentru N: $\frac{5,2765}{14} = 0,3769$ | 1

Formula brută a substanţei organice va fi: C_2H_3N.

Formula moleculară este: $(C_2H_3N)_n$.

Cum masa substanţei organice este 41 se poate scrie egalitatea:

$$41n = 41 \text{ de unde: } n = 1.$$

Formula moleculară a substanţei organice este: C_2H_3N sau CH_3CN.

Procentele în care sînt conţinute în substanţă cele trei elemente componente sînt:

$$\% C = \frac{9,0551}{15,463} \cdot 100 = 58,560\%$$

$$\% H = \frac{1,1314}{15,463} \cdot 100 = 7,317\%$$

$$\% N = \frac{5,2765}{15,463} \cdot 100 = 34,123\%.$$

(5.) Raportul gravimetric al elementelor într-un compus benzenic trifuncţional este:

$$C : H : O : N : S : Br = 14 : 1 : 13,(3) : 2,(3) : 5,(3) : 13,(3)$$

Care este formula brută şi moleculară a compusului respectiv?

Rezolvare

Se scriu următoarele rapoarte:

— pentru C: $\frac{14}{12} = 1,1(6)$ | 7

— pentru H: $\frac{1}{1} = 1$ | 6

— pentru O: $\frac{13,(3)}{16} = 0,8(3)$ | 5

— pentru N: $\frac{2,(3)}{14} = 0,1(6)$ | 1

— pentru S: $\frac{5,(3)}{32} = 0,1(6)$ | 1

— pentru Br: $\frac{13,(3)}{80} = 0,1(6)$ | 1

Formula brută a compusului va fi deci: $C_7H_6O_5NSBr$.

Fiind un compus benzenic, cu siguranţă că formula brută de mai sus este şi formula moleculară a compusului. Respectiv el poate avea formula:



$$C_6H_2(CH_3)(SO_3H)(NO_2)Br.$$

3.1.1. PROBLEME PROPUSE

(1.) Verificaţi cu ajutorul criteriului parităţii covalenţelor şi a criteriului pozitivităţii indicelui de deficit de hidrogen, validitatea următoarelor formule de compuşi organici: C_5H_{14}, C_6H_{14}, $C_{10}H_{22}$, C_7H_{13}, C_4H_7O, C_3H_8O, $C_5H_{10}O_2$, $C_7H_8O_2N$, $C_8H_{14}N$, $C_{10}H_{11}O_2N$, C_3H_2NOS, $C_{15}H_{20}SO_5$, $C_9H_8SCl_2$.

(2.) O substanţă organică cu formula $C_xH_yO_z$ conţine $y\%$ H şi procente de C şi O egale cu $n\%$. Care este masa moleculară a substanţei? Scrieţi ecuaţia reacţiei de combustie a substanţei, considerînd parametrul n cunoscut.

R: formula substanţei organice este: $C_{n/3}H_{8(50-n)}O_{n/4}$.

3. O hidrocarbură cu densitatea faţă de oxigen 1,8125 se arde cu oxigen chimic pur (stoichimetric necesar), într-o incintă cu volumul V_1 (l). Se obţin 90 l gaze la 700°C şi 14,04 atm care după răcire (la 0°C) produce în incintă o presiune de 1,7165 atm. Determinaţi: a) valoarea numerică a volumului V_1 şi formula moleculară a hidrocarburii necunoscute; b) cantitatea, în grame, de hidrocarbură supusă arderii şi volumul de oxigen (la 200°C şi 1,5 atm) consumat în reacţie.

R: a) $V_1 = 90$ l; C_4H_{10}; b) 100,046 g; 334,725 l O_2.

4. Exprimați formula procentuală și cantitatea de hidrocarbură care supusă arderii dă un amestec gazos ce conține: a) *a* moli CO_2 și *b* moli H_2O; b) *a* g CO_2 și *b* g H_2O.

R: a) $\frac{600a}{6a+b}$ % C; $\frac{100b}{6a+b}$ % H; b) $\frac{245,4545a}{2,4545a+b}$ % C; $\frac{100b}{2,4545a+b}$ % H.

5. După sintetizarea în laborator a substanței $C_aH_bO_cS_dN_eCl_f$, s-a procedat la analiza cantitativă. Substanța care are 7 atomi de carbon în moleculă conține: 2,386% H; 31,809% O; 12,724% S; 5,567% N și 14,115% Cl. Calculați masa moleculară și scrieți formula substanței determinînd și indicii *a*—*f*.

R: $a=7$; $b=6$; $c=5$; $d=1$; $e=1$; $f=1$; $C_7H_6O_5SNCl$.

6. Raportul gravimetric al elementelor componente ale substanței organice A este: C : H : O : S = 12 : 1 : 8 : 5,(3). Determinați conținutul procentual în elemente și formula substanței A.

R: 45,569% C; 3,797% H; 30,380% O; 20,253% S; $C_6H_5SO_3H$.

7. Un compus benzenic are în compoziția sa două funcțiuni: $—SO_3H$ și $—NO_2$. În urma analizei, identificîndu-se azotul prin metoda Lassaigne și respectiv sulful prin reacția cu nitroprusiat de sodiu, s-a determinat că acest compus conține 26,016% S. Scrieți ecuațiile reacțiilor de identificare ale azotului și sulfului și determinați formula compusului benzenic.

R: $C_6H_4(SO_3H)(NO_2)$.

8. Determinați masa atomică a carbonului pe baza datelor înscrise în tabelul 3.2.

R: 12.

Tabelul 3.2. **Valori ale conținutului procentual de carbon (%C) din diferiți compuși chimici**

Substanța	Masa moleculară *M*	Conținutul procentual de carbon %C
CO_2	44	27,273
C_3H_8	44	81,818
C_4H_8	56	85,714
C_5H_8	68	88,235
C_6H_6O	94	76,596
$C_7H_{10}O$	110	76,364

9. Să se determine formula moleculară a unei aldehide cu 40% C știind că presiunea osmotică a unei soluții apoase care conține 1,5 g aldehidă în 250 ml, la 10°C, este 4,65 atm.

R: CH_2O.

10. La dizolvarea a 2,35 g cristale de alcool (care conține 76,596% C) în 50 g CCl_4, se ridică *p.f.* al solventului cu 2,65°C ($Ke_{CCl_4}=5,3$). Determinați formula moleculară a alcoolului.

R: C_6H_5OH.

11. Prin dizolvarea a 3,13 g hidrocarbură aromatică polinucleară în 75 g benzen, *p.t.* al acestuia scade cu 1,67°C ($K_t=5,12$). Care este formula moleculară a hidrocarburii?

R: $C_{10}H_8$.

12. La reducerea electrolitică a 6,15 g nitroderivat aromatic, se folosește timp de 48,25 min un curent de intensitate 10 A, la un randament de 100%. Determinați formula moleculară a nitroderivatului.

R: $C_6H_5NO_2$.

13. Un volum (în condiții normale de temperatură și presiune) de 224 cm^3 hidrocarbură, dă prin ardere 1 320 mg CO_2 și 360 mg H_2O. Să se determine formula moleculară a compusului hidrocarbonat.

R: C_3H_4.

14. Raportul gravimetric al gazelor rezultate din arderea completă cu oxigen a unui alcan este egal cu 2,13(8). Determinați formula moleculară a alcanului supus arderii.

R: C_7H_{16}.

15. Un compus aromatic polinuclear monoclorurat conține 16,706% Cl. Ce formulă moleculară are compusul și cîte nuclee are în structura sa?

R: $C_{14}H_9Cl$; trei nuclee.

16. 0,54 g hidrocarbură se hidrogenează cu 156,62 cm^3 H_2 la $t=300°C$ și $p=6$ atm. Cantitatea de hidrocarbură supusă reducerii ocupă, la aceeași temperatură și presiune la care se găsește hidrogenul utilizat la reducere, un volum de 78,31 cm^3. Să se determine formula moleculară a hidrocarburii și indicele de deficit de hidrogen corespunzător acesteia.

R: C_4H_6; $NE=2$.

17. Prin arderea cu aer (20% vol O_2 și 80% vol N_2) a 10 g compus organic oxigenat cu $M=94$ se obține 117,234 g amestec gazos. După trecerea succesivă a acestuia prin soluție de KOH și H_2SO_4 conc. rezultă

66,7234 l (c.n.) gaz. Stabiliți formula moleculară a substanței necunoscute știind că ea conține în moleculă 13 atomi.

R: C_6H_6O (fenol).

18. Să se identifice hidrocarburile care după amestecare cu cantitatea stoichiometric necesară de oxigen și ardere completă, dau un volum de gaze: a) cu 0,5 *V* l mai mic sau b) cu 0,5*V* l mai mare decît volumul inițial (*V* l) de gaze (supus arderii).

R: a) C_2H_2; b) C_2H_6, C_3H_6, C_4H_6, C_5H_6, C_6H_6, C_7H_6, C_8H_6 etc.

19. Masa moleculară a unei anhidride acide A este cu 93,333% mai mare decît a acidului B și cu 56,757% mai mare decît a acidului C. Știind că A este o anhidridă acidă mixtă care provine din acizii B și C, determinați formulele moleculare ale compușilor A, B și C.

R: A: $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_2H_5$; B: CH_3COOH; C: C_2H_5COOH.

20. Un mol de compus organic oxigenat A cu 17 atomi în moleculă își mărește conținutul procentual în hidrogen de la 10,204% la 12% (în noul compus B), în urma hidrogenării cu un mol de hidrogen. Arătați care sînt formulele moleculare ale celor doi compuși oxigenați A și B și scrieți ecuația reacției care a avut loc.

R: A: $C_6H_{10}O$; B: $C_6H_{12}O$.

3.1.2. INDICAȚII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE

1. Cele două criterii de verificare a validității unei formule moleculare sînt:

I — criteriul parității covalențelor care stabilește că: suma tuturor covalențelor elementelor componente este un număr par.

II — criteriul pozitivității indicelui de deficit de hidrogen care stabilește că: indicele de deficit de hidrogen (*NE*) al unui compus organic este întotdeauna un număr mai mare sau egal cu zero (este pozitiv).

Dacă formula moleculară a compusului organic verifică ambele criterii (I+II) de validitate, atunci ea se poate considera reală.

Se verifică pe rînd cele două criterii de validitate pentru formulele date în problemă:

—pentru formula C_5H_{14};

Σ covalențe$=4\cdot 5+1\cdot 14=34$ covalențe.

34 este un număr par, deci criteriul I este verificat de formula de mai sus.

Indicele de deficit de hidrogen (*NE*) se calculează cu formula:

$$NE=\frac{(2x+2)-(y-\alpha+\beta)}{2}$$

în care: x este numărul atomilor de carbon din compus;
y — numărul atomilor de hidrogen;
α — numărul atomilor de azot;
β — numărul atomilor de halogen;

$$NE_{C_5H_{14}}=\frac{(2\cdot 5+2)-14}{2}=-1$$

$-1<0\Rightarrow$criteriul II nu este verificat de formula C_5H_{14}. Din cele de mai sus rezultă că formula C_5H_{14} nu este reală;

— pentru formula C_6H_{14}

Σ covalențe$=6\cdot 4+1\cdot 14=38$ covalențe

38 este un număr par. Criteriul I este verificat de formula C_6H_{14}.

$$NE_{C_6H_{14}}=\frac{(2\cdot 6+2)-14}{2}=0.$$

Criteriul II este verificat de formula C_6H_{14} ($NE=0$), putînd spune cu precizie că acest compus este un alcan;

— pentru formula $C_{10}H_{22}$

Σ covalențe$=10\cdot 4+22\cdot 1=62$ covalențe

62 este un număr par. Criteriul I este verificat de formula $C_{10}H_{22}$.

$$NE_{C_{10}H_{22}}=\frac{(2\cdot 10+2)-22}{2}=0.$$

Criteriul II este verificat de formula $C_{10}H_{22}$ ($NE=0$) iar compusul este un alcan, formula fiind reală;

— pentru formula C_7H_{13}

Σ covalențe$=7\cdot 4+13\cdot 1=41$ covalențe

41 este un număr impar. Formula nu este reală (nu are rost să se mai verifice validitatea acesteia cu criteriul II, dacă formula nu verifică criteriul I);

— pentru C_4H_7O

Σ covalențe$=4\cdot 4+7+2\cdot 1=25$ covalențe

25 este un număr impar. Deci formula C_4H_7O nu este reală;

— pentru C_3H_8O

Σ covalențe$=3\cdot 4+8+2\cdot 1=22$ covalențe

22 este un număr par. Criteriul I este verificat de formula C_3H_8O.

$$NE_{C_3H_8O}=\frac{(2\cdot 3+2)-8}{2}=0.$$

Formula este validă şi din punct de vedere al criteriului II. (Compusul poate fi un alcool sau un eter saturat);

— pentru $C_5H_{10}O_2$

Σ covalenţe$=5\cdot4+10+2\cdot2=34$ covalenţe

34 este un număr par. Criteriul I este deci verificat de formula $C_5H_{10}O_2$

$$NE_{C_5H_{10}O_2}=\frac{(2\cdot5+2)-10}{2}=1$$

$NE=1>0$, de unde rezultă că formula verifică şi criteriul II de validitate, ea fiind reală. (Compusul poate avea un ciclu sau o dublă legătură);

— pentru $C_7H_8O_2N$

Σ covalenţe$=7\cdot4+8+2\cdot2+3\cdot1=43$ covalenţe.

43 este un număr impar. Formula nu verifică criteriul I de validitate. De aici rezultă că ea nu este reală;

— pentru $C_8H_{14}N$

Σ covalenţe$=8\cdot4+14\cdot1+3\cdot1=49$ covalenţe

49 este un număr impar. Rezultă deci că formula (care nu verifică criteriul I de validitate) nu este reală.

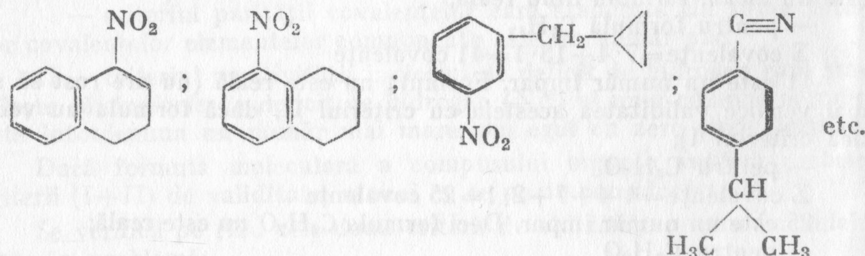
— pentru $C_{10}H_{11}O_2N$

Σ covalenţe$=4\cdot10+11\cdot1+2\cdot2+3\cdot1=58$ covalenţe

58 este un număr par. Formula este validă din punct de vedere al criteriului I.

$$NE_{C_{10}H_{11}O_2N}=\frac{(2\cdot10+2)-(11-1)}{2}=6$$

$6>0$, de unde rezultă că formula verifică şi criteriul II de validitate. Ea este deci reală. Compusul poate avea de exemplu una din structurile:



— pentru C_3H_2NOS

Σ covalenţe$=3\cdot4+2+3\cdot1+2+2=21$ covalenţe

21 este un număr impar. Formula nu este verificată de criteriul I de validitate, deci nu este reală;

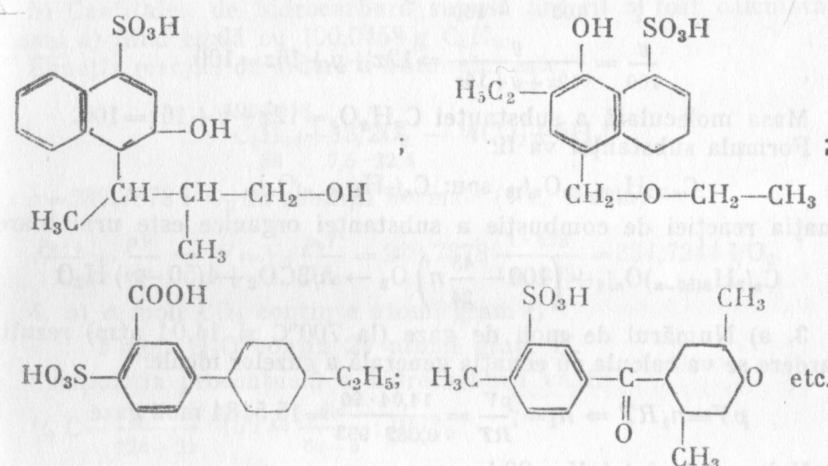
— pentru $C_{15}H_{20}SO_5$

Σ covalenţe$=15\cdot4+20+2+5\cdot2=92$ covalenţe

92 este un număr par. Formula verifică deci criteriul I de validitate.

$$NE_{C_{15}H_{20}SO_5}=\frac{(2\cdot15+2)-20}{2}=6$$

$6>0\Rightarrow$ formula verifică şi cel de-al doilea criteriu de validitate, deci este reală. Compusul poate avea de exemplu una din structurile:



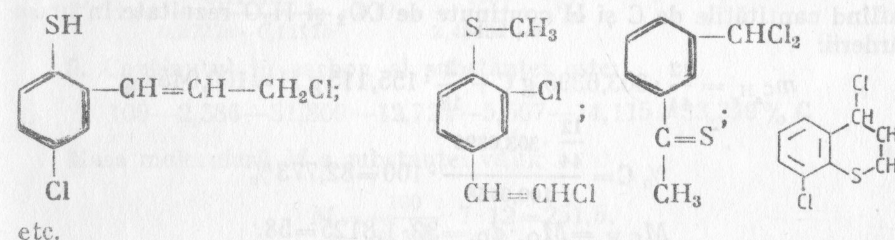
— pentru $C_9H_8SCl_2$

Σ covalenţe$=9\cdot4+8\cdot1+2+2\cdot1=44$ covalenţe

44 fiind un număr par, înseamnă că formula de mai sus verifică criteriul I de validitate.

$$NE_{C_9H_8SCl_2}=\frac{(2\cdot9+2)-(8+2)}{2}=5$$

$5>0\Rightarrow$ formula verifică şi criteriul II de validitate, deci ea este reală (compusul există). El poate avea de exemplu una din structurile:



etc.

2. Se notează formula substanței cu: $C_xH_yO_z$. Se exprimă procentele de C, O și H în sistemul de ecuații de mai jos.

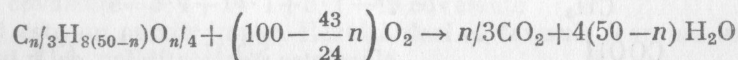
$$\begin{cases} \frac{n}{100} = \frac{12x}{12x+y+16z} & x=\frac{n}{12} \\ \frac{n}{100} = \frac{16z}{12x+y+16z} & z=\frac{n}{16} \\ \frac{100-2n}{100} = \frac{y}{100} \Rightarrow y=100-2n \end{cases}$$

$$\frac{y}{100} = \frac{y}{12x+y+16z} \Rightarrow 12x+y+16z=100.$$

Masa moleculară a substanței $C_xH_yO_z = 12x+y+16z=100$.
Formula substanței va fi:

$C_{n/12}H_{100-2n}O_{n/16}$ sau: $C_{n/3}H_{8(50-n)}O_{n/4}$.

Ecuația reacției de combustie a substanței organice este următoarea:



$$C_{n/3}H_{8(50-n)}O_{n/4}+\left(100-\frac{43}{24}n\right)O_2 \to n/3CO_2+4(50-n)\,H_2O$$

3. a) Numărul de moli de gaze (la 700°C și 14,04 atm) rezultat la ardere se va calcula cu ecuația generală a gazelor ideale:

$$pV=n_1RT \Rightarrow n_1=\frac{pV}{RT}=\frac{14{,}04\cdot 90}{0{,}082\cdot 993}=15{,}5184 \text{ moli gaze}$$

Volumul incintei $V_1=90$ l.
După răcire, numărul de moli de gaze este mai mic pentru că apa condensează.

$$n_2=\frac{1{,}7165\cdot 90}{0{,}082\cdot 273}=6{,}9009 \text{ moli } CO_2, \text{ respectiv: } 303{,}6396 \text{ g } CO_2.$$

Cantitatea de apă rezultată la ardere va fi:

$(15{,}5184—6{,}9009)\cdot 18=155{,}115$ g apă.

Cantitatea de hidrocarbură C_xH_y supusă arderii se calculează aflînd cantitățile de C și H conținute de CO_2 și H_2O rezultate în urma arderii:

$$m_{C_xH_y}=\frac{12}{44}\cdot 303{,}6396 \text{ g C}+\frac{2}{18}\cdot 155{,}115 \text{ g H}=100{,}0458 \text{ g}$$

$$\% C=\frac{\frac{12}{44}\cdot 303{,}6396}{100{,}0458}\cdot 100=82{,}773\%$$

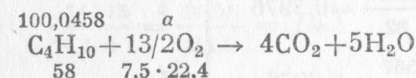
$$M_{C_xH_y}=M_{O_2}\cdot d_{O_2}=32\cdot 1{,}8125=58.$$

Se formează sistemul:

$$\begin{cases} 12x+y=58 \\ \frac{82{,}773}{100}=\frac{12x}{12x+y} \end{cases}$$

de unde rezultă: $x=4$, $y=10$.
Formula moleculară a hidrocarburii va fi: C_4H_{10} (butanul).

b) Cantitatea de hidrocarbură supusă arderii a fost calculată la punctul a) fiind egală cu 100,0458 g C_4H_{10}.
Ecuația reacției de ardere a butanului este:



$$\underset{58}{\overset{100{,}0458}{C_4H_{10}}}+\underset{7{,}5\cdot 22{,}4}{\overset{a}{13/2O_2}} \to 4CO_2+5H_2O$$

$a=289{,}7878$ l O_2 în condiții normale (0°C, 1 atm)

$$\frac{p_0V_0}{T_0}=\frac{pV}{T} \Rightarrow V=V_0\frac{p_0T}{pT_0}=289{,}7878\frac{1\cdot 473}{1{,}5\cdot 273}=334{,}7244 \text{ l}/O_2.$$

4. a) a moli CO_2 conțin a atomi gram C
b moli H_2O conțin $2b$ atomi gram H.

Compoziția procentuală a hidrocarburii va fi:

$$\% C=\frac{12a}{12a+2b}\cdot 100=\frac{6a}{6a+b}\cdot 100\%$$

$$\% H=\frac{b}{6a+b}\cdot 100\%$$

b) a grame CO_2 conțin: $\frac{12}{44}\cdot a=0{,}2727a$ g C

b grame H_2O conțin: $\frac{2}{18}b=0{,}1111b$ g H

$$\% C=\frac{0{,}2727a}{0{,}2727a+0{,}1111b}\cdot 100=\frac{245{,}4545a}{2{,}4545a+b}\ \%$$

$$\% H=\frac{0{,}1111b}{0{,}2727a+0{,}1111b}\cdot 100=\frac{100b}{2{,}4545a+b}\ \%.$$

5. Conținutul în carbon al substanței este:

$100—2{,}386—31{,}809—12{,}724—5{,}567—14{,}115=33{,}399\%$ C

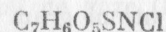
Masa moleculară M a substanței va fi:

$$M=\frac{100}{33{,}399}\cdot 7\cdot 12=251{,}5.$$

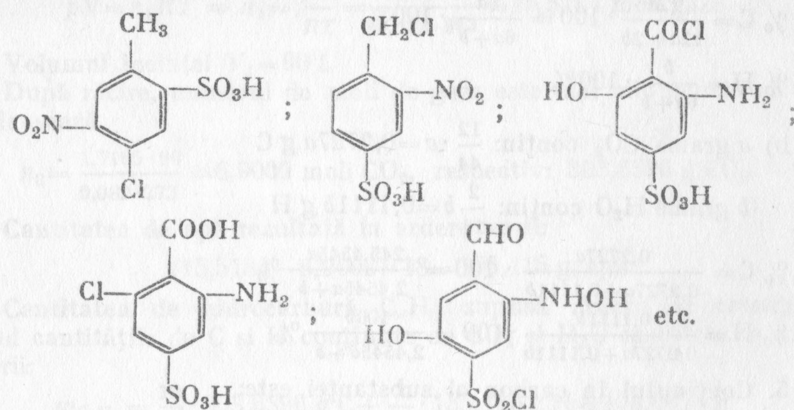
Formula moleculară a substanței se poate afla în două moduri:
I. Se fac raporturile între procent și masa atomică a elementului respectiv conținut de substanță:

— pentru C:	$\frac{33{,}399}{12}=2{,}7832$	7
— pentru H:	$\frac{2{,}386}{1}=2{,}386$	6
— pentru O:	$\frac{31{,}809}{16}=1{,}988$	5
— pentru S:	$\frac{12{,}724}{32}=0{,}3976$	1
— pentru N:	$\frac{5{,}567}{14}=0{,}3976$	1
— pentru Cl:	$\frac{14{,}115}{35{,}5}=0{,}3976$	1

Formula substanței cu 7 atomi de C în moleculă este:


$C_7H_6O_5SNCl$

Ea poate avea structura:



II. Formăm sistemul:

$$12a+b+16c+32d+14e+35{,}5f=251{,}5$$

$$\frac{33{,}399}{100}=\frac{12a}{251{,}5} \Rightarrow a=7$$

$$\frac{2{,}386}{100}=\frac{b}{251{,}5} \Rightarrow b=6$$

$$\frac{31{,}809}{100}=\frac{16c}{251{,}5} \Rightarrow c=5$$

$$\frac{12{,}724}{100}=\frac{32d}{251{,}5} \Rightarrow d=1$$

$$\frac{5{,}567}{100}=\frac{14e}{251{,}5} \Rightarrow e=1$$

$$\frac{14{,}115}{100}=\frac{35{,}5f}{251{,}5} \Rightarrow f=1$$

Formula substanței $C_aH_bO_cS_dN_eCl_f$ este: $C_7H_6O_5SNCl$.

6. Conținutul procentual în elemente al substanței A va fi:

$$\% \, C=\frac{12}{12+1+8+5{,}(3)}\cdot 100=45{,}569\,\%$$

$$\% \, H=\frac{1}{26{,}(3)}\cdot 100=3{,}797\,\%$$

$$\% \, O=\frac{8}{26{,}(3)}\cdot 100=30{,}380\,\%$$

$$\% \, S=\frac{5{,}(3)}{26{,}(3)}\cdot 100=20{,}253\,\%$$

Formula moleculară a substanței se va afla astfel: facem raporturile următoare:

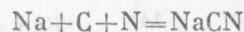
— pentru C:	$\frac{12}{12}=1$	6
— pentru H:	$\frac{1}{1}=1$	6
— pentru O:	$\frac{8}{16}=0{,}5$	3
— pentru S:	$\frac{5{,}(3)}{32}=0{,}1(6)$	1

formula brută va fi: $C_6H_6O_3S$;

formula moleculară va fi: $(C_6H_6O_3S)_n$. Discutînd această formulă după n, convine realității numai cazul cînd $n=1$. Deci formula moleculară a lui A este: $C_6H_6O_3S$ sau $C_6H_5SO_3H$ (acidul benzen sulfonic).

7. Identificarea azotului prin metoda Lassaigne se face astfel:

a) substanța organică se introduce într-un tubușor de sticlă în care se găsește o mică bucățică de sodiu metalic. Acest tubușor se încălzește pînă la calcinarea substanței cu sodiu metalic. Are loc reacția.

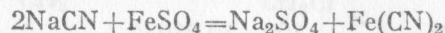


$$Na+C+N=NaCN$$

b) după ce se calcinează la roșu substanța organică, tubușorul se aruncă într-un pahar Erlenmayer care conține apă. Paharul se acoperă imediat cu o placă de sticlă (sodiul nereacționat, venind în contact cu apa, se descompune energic, putînd da naștere la accidente). Soluția rezultată se filtrează și se analizează mai departe;

c) o porțiune din această soluție se supune identificării azotului prin metoda Lassaigne.

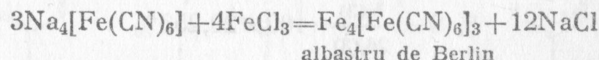
Astfel, într-o eprubetă se introduc 2—3 cm^3 din soluția alcalină destinată identificării azotului, 2—3 picături soluție concentrată de $FeSO_4$ proaspăt preparată (sau 2—3 cristale) și 3 picături de $FeCl_3$, apoi se fierbe 1—2 min, după care se lasă să se răcească și se acidulează cu HCl. Se formează un precipitat albastru (albastrul de Berlin). Au loc următoarele reacții:



$$2NaCN+FeSO_4=Na_2SO_4+Fe(CN)_2$$



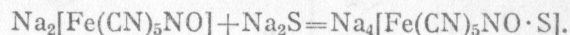
$$Fe(CN)_2+4NaCN=Na_4[Fe(CN)_6]$$



$$3Na_4[Fe(CN)_6]+4FeCl_3=Fe_4[Fe(CN)_6]_3+12NaCl$$

albastru de Berlin

Identificarea sulfului se face astfel: o porțiune din soluția rezultată la pct. b) se introduce într-o eprubetă. Se adaugă 2—3 picături de soluție apoasă de nitroprusiat de sodiu, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. Apare o colorație violet-roșcată care cu timpul dispare, culoarea datorîndu-se formării complexului $Na_4[Fe(CN)_5NO \cdot S]$. Ecuația reacției este:

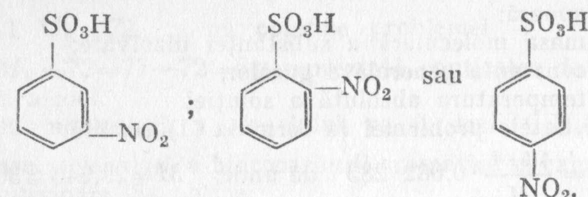


$$Na_2[Fe(CN)_5NO]+Na_2S=Na_4[Fe(CN)_5NO \cdot S].$$

Pentru a afla formula compusului benzenic de formulă generală: $C_nH_{2n-8}(SO_3H)(NO_2)$ și masă moleculară$=14n+119$ se scrie raportul:

$$\frac{26,016}{100}=\frac{32}{14n+119} \quad \text{de unde:} \quad n=6.$$

Compusul va avea formula moleculară: $C_6H_4(SO_3H)(NO_2)$ respectiv, poate avea una din structurile:



8. Această metodă de determinare a maselor atomice ale elementelor se numește metoda St. Cannizzaro. După această metodă, cantitatea cea mai mică dintr-un element care intră în compoziția mai multor substanțe care conțin un element distinct, reprezintă masa atomică a elementului. Se va completa tabelul 3.2 cu o a patra coloană în care vom înscrie cantitatea de carbon conținută în fiecare din substanțele din prima coloană.

Cea mai mică valoare a masei carbonului înscrisă în tabelul 3.3 este 12. Aceasta va fi și masa lui atomică.

Tabelul 3.3. **Determinarea masei atomice a carbonului prin metoda St. Cannizzaro**

Substanța	Masa moleculară M	Conținutul procentual de carbon %C	Masa C/1 mol substanță
CO_2	44	27,273	12
C_3H_8	44	81,818	36
C_4H_8	56	85,714	48
C_5H_8	68	88,235	60
C_6H_6O	94	76,596	72
$C_7H_{10}O$	110	76,364	84

9. Cu ajutorul legii lui J. H. Van't Hoff (1877), se determină masa moleculară M a aldehidei:

$$\pi=\frac{m}{M} \cdot RT \qquad (1)$$

unde: π este presiunea osmotică;
m — masa de substanţă dizolvată într-un litru de soluţie apoasă;
M — masa moleculară a substanţei dizolvate;
R — constanta generală a gazelor;
T — temperatura absolută a soluţiei.

Înlocuind datele problemei în formula (1) rezultă:

$$4{,}65=\frac{1{,}5\cdot 4}{M}\cdot 0{,}082\cdot 283 \quad \text{de unde:} \quad M=29{,}943\cong 30$$

1 mol aldehidă (RCHO) conţine:

$$\frac{\frac{40}{100}\cdot 30}{12}=1 \text{ atom gram de C în moleculă.}$$

Se află masa radicalului R (M_R):

$$M_R=30-M_{CHO}=30-29=1$$

de unde rezultă că radicalul R este H.

Formula moleculară a aldehidei RCHO este HCHO sau CH_2O (aldehida formică).

10. Se determină masa moleculară M_2 a alcoolului necunoscut $R-(OH)_x$, cu ajutorul legii lui *F. M. Raoult* (1887):

$$\Delta t=K_e\frac{1\,000\cdot m_2}{M_2\cdot m_1} \qquad (1)$$

unde: Δt este creşterea punctului de fierbere a soluţiei;
K_e — constanta ebulioscopică;
m_1 — masa solventului;
m_2 — masa substanţei dizolvate;
M_2 — masa moleculară a substanţei dizolvate.

Din formula (1) rezultă:

$$M_2=K_e\frac{1\,000\cdot m_2}{m_1\cdot\Delta t} \qquad (2)$$

Înlocuind în formula (2) datele din problemă obţinem:

$$M_2=5{,}3\frac{1\,000\cdot 2{,}35}{50\cdot 2{,}65}=94$$

Numărul de atomi gram de carbon din molecula alcoolului va fi:

$$\frac{\frac{76{,}596}{100}\cdot 94}{12}=6 \text{ atomi gram carbon (72 g carbon)}$$

$$M_{R-(OH)_x}=M_R+17x=94.$$

Pentru $x=1$ $M_R=77>72$ (grame carbon conţinute în R) şi deci convine problemei

$x>1$ $M_R<72$ nu convine problemei

diferenţa: $M_R-72=77-72=5$ g reprezintă cantitatea de hidrogen din molecula de alcool.

Formula moleculară a alcoolului va fi deci: C_6H_5OH (fenolul).

11. Masa moleculară a hidrocarburii aromatice se calculează analog aplicaţiei anterioare. Se obţine:

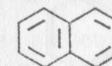
$$M_2=5{,}12\frac{1\,000\cdot 3{,}13}{75\cdot 1{,}67}=127{,}949\cong 128.$$

Formula generală a unei hidrocarburi aromatice polinucleare este: $C_{4K+2}H_{2K+4}$ unde s-a notat cu K — numărul de cicluri (de nuclee) din formula hidrocarburii.

Se poate scrie egalitatea:

$128=12(4K+2)+2K+4$, de unde rezultă: $K=2$.

Formula moleculară a hidrocarburii va fi: $C_{10}H_8$ care este naftalina:



12. Cantitatea de electricitate folosită la electroliza nitroderivatului este: $Q=i\cdot t=10\cdot 48{,}25\cdot 60=28\,950$ C.

Numărul de echivalenţi gram (Eg) de nitroderivat electrolizat va fi:

$$\text{Nr. } Eg=\frac{Q}{F}=\frac{28\,950}{96\,500}=0{,}3 \text{ echivalenţi gram.}$$

Ecuaţia reacţiei de reducere electrolitică este:



$$R-(NO_2)_x+6xe^-+6xH^+\rightarrow R-(NH_2)_x+2xH_2O.$$

De aici rezultă expresia de calcul a echivalentului gram E_g:

$$E_g=\frac{M_{nitroderivat}}{6x}$$

Se poate afla masa unui echivalent gram E_g de nitroderivat din expresia:

$$6{,}15=0{,}3\cdot Eg\Rightarrow Eg=20{,}5.$$

Formula generală a nitroderivatului aromatic va fi:



$$C_{2K+4}H_{4K+1}NO_2$$

unde: K este numărul de nuclee aromatice care intră în structura compusului.

Masa moleculară a nitroderivatului este:

$$M=12(2K+4)+4K+1+46=28K+95$$

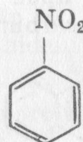
$$M=20,5\cdot 6x=123x$$

pentru $x=1$ $M=123$
pentru $x>1$ $M>123$
unde x este numărul de grupări nitro ($-NO_2$) este în acest caz un număr fracționar, diferit deci de un număr întreg așa cum ar fi fost necesar pentru ca formulele acestor substanțe să fie reale din punct de vedere chimic. Prin urmare, valorile lui x nu convin problemei.

În urma discuției după x, rezultă ca soluție unică a problemei: $x=1$ și $M=123$.

Din relația: $123=28K+95$, rezultă: $K=1$.

Formula nitroderivatului va fi deci: $C_6H_5NO_2$ (nitrobenzenul) cu formula structurală:



13. Se vor afla cantitățile de C și H existente în CO_2 și H_2O rezultate la ardere:

$$\frac{12}{44}\cdot 1,32=0,36 \text{ g C};$$

$$\frac{2}{18}\cdot 0,36=0,04 \text{ g H}.$$

Cantitatea de hidrocarbură supusă arderii este: $0,36+0,04=0,4$ g. Se determină masa moleculară a hidrocarburii ($M_{C_xH_y}$) din ecuația de stare a gazelor ideale: $pV=\frac{m}{M_{C_xH_y}}\cdot RT$

$$M_{C_xH_y}=m\frac{RT}{pV}=0,4\frac{0,082\cdot 273}{1\cdot 0,224}=39,975\sim 40.$$

Formula procentuală (compoziția procentuală masică) a hidrocarburii este:

$$\%\,C=\frac{0,36}{0,4}\cdot 100=90\%$$

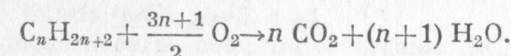
$$\%H=\frac{0,04}{0,4}\cdot 100=10\%$$

Din sistemul:

$$\begin{cases}\frac{12x}{y}=\frac{9}{1}\\ 12x+y=40.\end{cases} \quad \text{rezultă: } x=3 \quad \text{și} \quad y=4$$

Formula moleculară a compusului hidrocarbonat C_xH_y va fi: C_3H_4.

14. Ecuația reacției de ardere a alcanului de formulă moleculară generală C_nH_{2n+2} este următoarea:



$$C_nH_{2n+2}+\frac{3n+1}{2}O_2\rightarrow n\,CO_2+(n+1)\,H_2O.$$

Raportul gravimetric al gazelor rezultate la ardere se poate exprima astfel:

$$\frac{\text{g } CO_2}{\text{g } H_2O}=\frac{n\cdot 44}{(n+1)\cdot 18}=2,13\,(8) \text{ de unde } n=7$$

sau

$$\frac{\text{g } H_2O}{\text{g } CO_2}=\frac{(n+1)\cdot 18}{n\cdot 44}=2,13\,(8)$$

de unde $n<0$, valoare care nu convine problemei.

Primul caz convine problemei, alcanul fiind deci: C_7H_{16} (heptanul).

15. Notație: K — numărul de cicluri cuprinse în structura unui compus aromatic;

$C_{4K+2}H_{2K+4}$ — formula unui compus aromatic polinuclear nesubstituit;

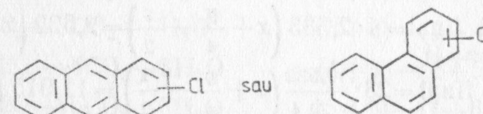
$C_{4K+2}H_{2K+3}Cl$ — formula compusului aromatic polinuclear monoclorurat;

$$M_{C_{4K+2}H_{2K+3}Cl}=12(4K+2)+2K+3+35,5=50K+62,5$$

Se poate scrie raportul:

$$\frac{16,706}{100}=\frac{35,5}{50K+62,5}, \text{ de unde: } K=3.$$

Compusul aromatic polinuclear monoclorurat are formula moleculară: $C_{4\cdot 3+2}H_{2\cdot 3+3}Cl$ sau $C_{14}H_9Cl$, avînd în structura sa 3 cicluri (nuclee). Poate avea una din structurile:



16. Numărul de moli folosiți pentru hidrogenare se va calcula cu ajutorul ecuației de stare a gazelor ideale:

$$pV=nRT;\ 6\cdot\frac{156{,}62}{1\,000}=n\cdot 0{,}082\cdot 573,\ \text{de unde: } n=0{,}02 \text{ moli } H_2.$$

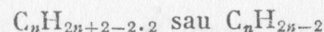
Masa moleculară a hidrocarburii supusă reducerii se calculează după relația:

$$M=m\cdot\frac{RT}{pV};\quad M=0{,}54\,\frac{0{,}082\cdot 573}{6\cdot\frac{78{,}31}{1\,000}}=54.$$

Dacă pentru hidrogenarea a 0,54 g hidrocarbură se folosesc 0,02 moli H_2
54 g (1 mol) hidrocarbură .... NE

$NE=2$ (indicele de deficit de hidrogen este egal cu 2).

Formula generală a hidrocarburii va fi:



$$C_nH_{2n+2-2\cdot 2} \text{ sau } C_nH_{2n-2}$$

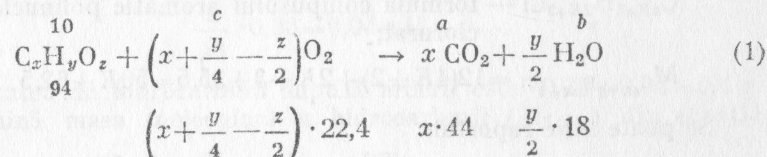
$$M_{C_nH_{2n-2}}=12n+2n-2=14n-2=54,\ \text{de unde: } n=4.$$

Formula moleculară a hidrocarburii va fi: C_4H_6

(Ea poate avea structurile: $H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2$ sau $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$ etc.).

17. Fie formula compusului organic oxigenat: $C_xH_yO_z$.

Ecuația reacției de ardere este următoarea:



$$\overset{10}{\underset{94}{C_xH_yO_z}}+\overset{c}{\left(x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2}\right)O_2}\ \to\ \overset{a}{x\,CO_2}+\overset{b}{\frac{y}{2}H_2O}\qquad(1)$$

$$\left(x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2}\right)\cdot 22{,}4\qquad x\cdot 44\qquad \frac{y}{2}\cdot 18$$

Din ecuația (1) rezultă:

$a=4{,}6808x$ g CO_2

$b=0{,}9574y$ g H_2O (v)

$c=2{,}383\left(x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2}\right)$ l O_2

l N_2 în amestecul final$=4\cdot 2{,}383\left(x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2}\right)=9{,}532\left(x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2}\right)$ l.

g N_2 în amestecul final$=28\cdot\frac{9{,}532}{22{,}4}\left(x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2}\right)=11{,}915\left(x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2}\right)$ g.

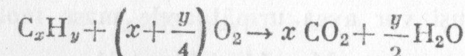
Se formează următorul sistem de ecuații:

$$\begin{cases}4{,}6808x+0{,}9574y+11{,}915\left(x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2}\right)=117{,}234\\ 9{,}532\left(x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2}\right)=66{,}7234\\ 12x+y+16z=94\\ x+y+z=13.\end{cases}$$

Acesta are soluția: $x=6,\ y=6,\ z=1$.

Formula moleculară a compusului organic oxigenat este deci: C_6H_6O el fiind fenolul: C_6H_5OH.

18. Ecuația reacției de ardere a hidrocarburilor de formulă generală C_xH_y este următoarea:



$$C_xH_y+\left(x+\frac{y}{4}\right)O_2\to x\,CO_2+\frac{y}{2}H_2O$$

a) Conform acestei ecuații se poate scrie egalitatea:

$$1+x+\frac{y}{4}=x+\frac{y}{4}+0{,}5\ \text{ de unde: } y=2.$$

Toate hidrocarburile cu 2 atomi de hidrogen în moleculă corespund datelor problemei: C_2H_2, C_3H_2, C_4H_2, C_5H_2 etc.

Verificare:



$$C_2H_2+5/2O_2\to 2CO_2+H_2O\quad (1+2{,}5)-(2+1)=0{,}5.$$

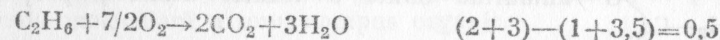
Se consideră ca soluție unică a acestui punct al problemei, hidrocarbura C_2H_2 (acetilena), pentru că celelalte hidrocarburi (C_3H_2, C_4H_2, C_5H_2 etc.) ar trebui să aibă niște structuri ciclice cu duble și triple legături. Aceste structuri sînt foarte instabile și de aceea hidrocarburile respective nu se pot izola.

b) Din egalitatea:

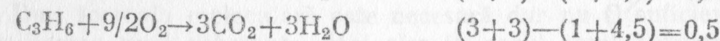
$$1+x+\frac{y}{4}+0{,}5=x+\frac{y}{2},\ \text{ de unde: } y=6.$$

Toate hidrocarburile cu 6 atomi de hidrogen în moleculă corespund datelor problemei: C_2H_6, C_3H_6, C_4H_6, C_5H_6, C_6H_6, C_7H_6, C_8H_6 etc.

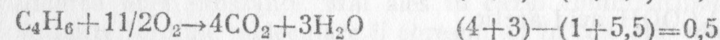
Verificare:



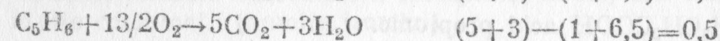
$C_2H_6+7/2O_2\to 2CO_2+3H_2O\qquad (2+3)-(1+3{,}5)=0{,}5$



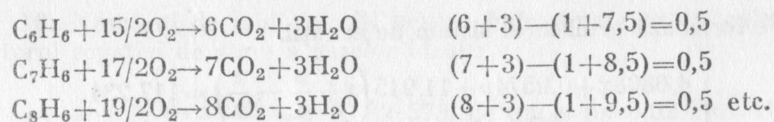
$C_3H_6+9/2O_2\to 3CO_2+3H_2O\qquad (3+3)-(1+4{,}5)=0{,}5$



$C_4H_6+11/2O_2\to 4CO_2+3H_2O\qquad (4+3)-(1+5{,}5)=0{,}5$



$C_5H_6+13/2O_2\to 5CO_2+3H_2O\qquad (5+3)-(1+6{,}5)=0{,}5$



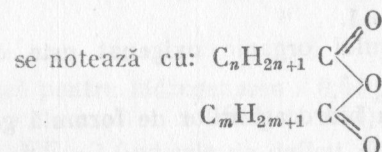
$C_6H_6+15/2O_2\rightarrow 6CO_2+3H_2O \qquad (6+3)-(1+7{,}5)=0{,}5$

$C_7H_6+17/2O_2\rightarrow 7CO_2+3H_2O \qquad (7+3)-(1+8{,}5)=0{,}5$

$C_8H_6+19/2O_2\rightarrow 8CO_2+3H_2O \qquad (8+3)-(1+9{,}5)=0{,}5$ etc.

19. Notații: — formula moleculară generală a acidului B se notează cu: $C_nH_{2n+1}COOH$;
— formula moleculară generală a acidului C se notează cu: $C_mH_{2m+1}COOH$;
— formula moleculară generală a anhidridei A.

se notează cu:



Acești compuși vor avea următoarele mase moleculare:

$$M_A=14n+14m+74$$

$$M_B=14n+46$$

$$M_C=14m+46$$

$$\Delta m_1=M_A-M_B=14m+28$$

$$\frac{93{,}333}{100}=\frac{14m+28}{14n+46} \qquad (1)$$

$$\Delta m_2=M_A-M_C=14n+28$$

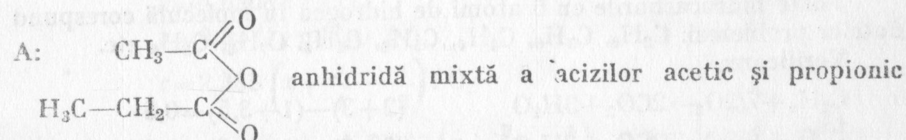
$$\frac{56{,}757}{100}=\frac{14n+28}{14m+46} \qquad (2)$$

din relațiile (1) și (2) se formează un sistem care are soluția:

$$n=1,\ m=2$$

Compușii vor fi deci:

A:



B: CH_3COOH acid acetic

C: CH_3CH_2COOH acid propionic.

20. Fie: $C_xH_yO_z$ formula moleculară generală a compusului A. Ecuația reacției de hidrogenare este:



$$C_xH_yO_z+H_2\rightarrow C_xH_{y+2}O_z$$

Se formează următorul sistem de ecuații:

$$\begin{cases}\dfrac{y}{12x+y+16z}=\dfrac{10{,}204}{100}\\[2mm]\dfrac{y+2}{12x+y+2+16z}=\dfrac{12}{100}\\[2mm]x+y+z=17\end{cases}$$

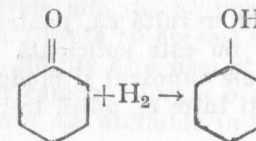
Acest sistem are soluția:

$$x=6,\ y=10,\ z=1$$

Formulele moleculare ale compușilor oxigenați sînt:

A: $C_6H_{10}O$ și B: $C_6H_{12}O$

Ecuația reacției de hidrogenare este:

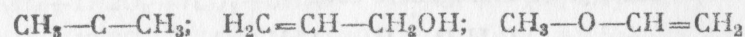
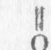


3.2. IZOMERIA COMPUȘILOR ORGANICI
(GENERALITĂȚI ȘI PROBLEME REZOLVATE)

După cum s-a arătat în subcapitolul precedent, pe baza datelor analizei elementare cantitative și a masei moleculare, se poate stabili formula moleculară a unui compus organic.

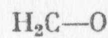
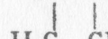
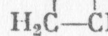
Dar, formula moleculară este necesară dar nu și suficientă pentru identificarea unei substanțe. Mai ales în cazul combinațiilor organice, unei anumite formule moleculare îi corespund, în cele mai multe cazuri, mai multe combinații (numite izomeri).

De exemplu, formulei C_3H_6O îi corespund nouă combinații diferite:

$CH_3—C(=O)—CH_3$; $H_2C=CH—CH_2OH$; $CH_3—O—CH=CH_2$

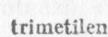
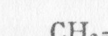
acetonă — alcool etilic — metil vinil eter

$H_2C—O—CH_2—CH_2$ (ciclu); $CH_3—CH_2—CH=O$; $H_2C—CH—CH_3$ (punte O)

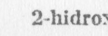


trimetilenoxid — propanal — Propilenoxid



$CH_2=C(OH)—CH_3$; $H_3C—CH=CH—OH$; ciclopropan—OH



2-hidroxipropenă — 1-hidroxipropena — ciclopropanol

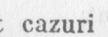
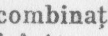
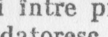
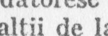
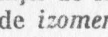
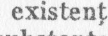
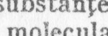
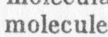
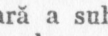
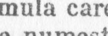
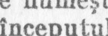
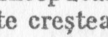
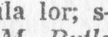
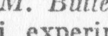
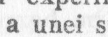
Sînt cazuri cînd unei singure formule moleculare îi corespund sute de combinații, fiecare din acestea avînd proprietăți diferite. Aceste deosebiri între proprietățile combinațiilor, cu aceeași formulă moleculară, se datoresc faptului că în molecule atomii sînt așezați diferit unii față de alții de la o combinație la alta, combinațiile respective purtînd numele de *izomeri*.

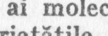
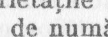
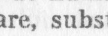
Din existența izomerilor, rezultă că, pentru identificarea completă a unei substanțe organice, nu este suficientă numai cunoașterea formulei ei moleculare, ci trebuie cunoscut și modul în care atomii componenți ai moleculei sînt legați între ei, adică trebuie cunoscută structura moleculară a substanței.

Formula care reprezintă modul de legare a atomilor între ei în moleculă, se numește *formulă de structură*.

La începutul secolului al XIX-lea, numărul combinațiilor organice cunoscute creștea vertiginos și începuse să se cunoască compoziția, deci și formula lor; s-au emis diferite teorii asupra structurii acestora.

A. M. Butlerov (1861) a formulat teoria structurii — pe baze teoretice și experimentale cunoscute pînă atunci — definind structura chimică a unei substanțe ca fiind „relația chimică" a fiecărui atom cu ceilalți atomi din moleculă, adică, de fapt, modul în care atomii componenți ai moleculei se leagă între ei. De asemenea, el mai consideră că proprietățile substanței sînt determinate de natura atomilor componenți, de numărul acestora, cum și de structura chimică a substanței. Ca urmare, substanțele cu molecule formate din aceiași atomi, în același număr și legați în același mod, au aceleași proprietăți, fiind deci





identice. De aici se poate desprinde concluzia că, pentru fiecare combinație individuală, poate exista numai o singură formulă de structură.

Cu ocazia creării teoriei structurii a lui Butlerov, s-au clarificat ipotezele cu privire la fenomenul izomeriei.

Noțiunea de structură chimică a fost completată în decursul anilor. Astfel, în lumina concepțiilor moderne actuale, prin structură chimică se înțelege ordinea și orientarea legăturilor, distanțele interatomice și repartiția densității de electroni în molecule.

Izomeria compușilor organici. Încă din secolul al XIX-lea, cercetările efectuate de chimiști au scos în evidență existența unor substanțe care sînt formate din aceleași elemente constituente — adică au aceeași formulă moleculară — dar se deosebesc prin proprietățile lor fizice și chimice. Ele poartă numele de izomeri (isos=egal; meros=părți), iar fenomenul se numește izomerie.

Acest fenomen a fost sesizat pentru prima dată în anul 1823 de *J. Liebig*, care a constatat că cianatul de argint și fulminatul de argint au aceeași compoziție moleculară (respectiv formula COAg), dar au proprietăți diferite.

În anul 1826, *F. Wöhler* consemnează același lucru pentru alte două substanțe: uree și cianat de amoniu (de formulă moleculară CH_4ON_2).

J. J. Berzelius, în anul 1834, propune ca acest fenomen să se numească izomerie, iar substanțele organice de formule moleculare identice dar formule structurale diferite, să poarte denumirea de izomeri.

Cauza pentru care substanțe cu aceeași formulă moleculară au proprietăți fizice și chimice diferite este deci structura lor diferită. Cu cît numărul și felul atomilor care pot forma o moleculă este mai mare, cu atît posibilitățile de legare ale atomilor în moleculă sînt mai variate, iar numărul de izomeri mai mare.

Necesitatea denumirii unui număr atît de mare de substanțe organice a făcut să fie unanim acceptată o nomenclatură sistematică avînd la bază reguli clare fundamentate pe principii logice (redate în orice tratat de specialitate).

Această nomenclatură sistematică este denumită IUPAC deoarece bazele ei au fost puse și sînt permanent reexaminate de un comitet al Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Există două tipuri de izomerie și anume:

— izomerie de structură;

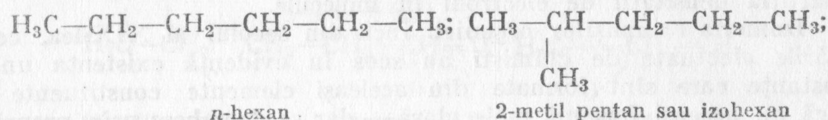
— izomerie sterică.

Izomeria de structură. Acest tip de izomerie deosebește izomerii în ceea ce privește structura lor privită în plan. Ea poate fi de mai multe feluri:

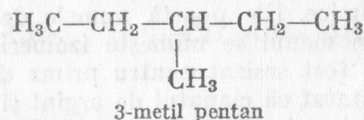
Izomeria de catenă. Izomerii de catenă se deosebesc între ei prin structura lanțului de atomi de carbon (adică prin ordinea în care se succed atomii de carbon în moleculă).

Problemă rezolvată

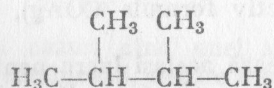
1. Formulei moleculare C_6H_{14} îi corespund următorii izomeri de catenă:



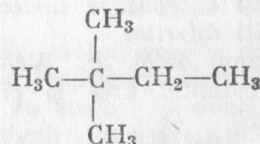
n-hexan 2-metil pentan sau izohexan



3-metil pentan



;



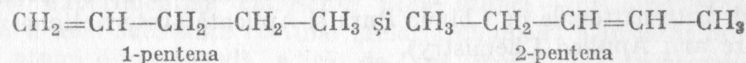
2, 3-dimetil butan 2, 2-dimetil butan

Izomerii de catenă se deosebesc relativ puțin între ei în ceea ce privește proprietățile fizice și chimice. Numărul de astfel de izomeri pentru o formulă moleculară dată poate fi foarte mare. De exemplu, combinația organică cu formula moleculară $C_{40}H_{82}$ are 62.491.178. .805.831 izomeri.

Izomeria de poziție. Izomerii de acest tip se deosebesc între ei prin poziția pe care o ocupă în moleculă o grupare funcțională sau o anumită unitate structurală, cum ar fi o dublă sau o triplă legătură.

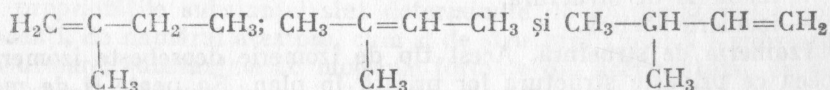
Probleme rezolvate

1. Formulei C_5H_{10} îi corespund următorii izomeri de poziție:



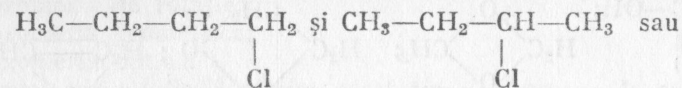
1-pentena 2-pentena

sau

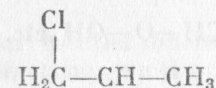


2-metil-1-butena 2-metil-2-butena 3-metil-1-butena

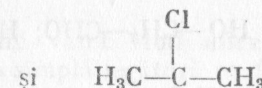
2. Formulei C_4H_9Cl îi corespund următorii izomeri de poziție:



1-clor butan 2-clor butan

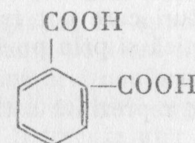


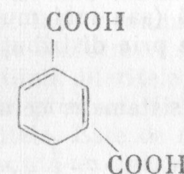
și



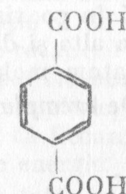
1-clor-2-metil propan 2-clor-2-metil propan

3. Formulei $C_6H_4(COOH)_2$ îi corespund următorii izomeri de poziție:





și



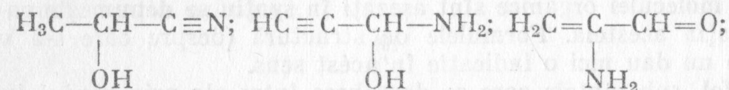
acid o-ftalic (sau acid ftalic) acid m-ftalic (sau acid izoftalic) acid p-ftalic (sau acid tereftalic)

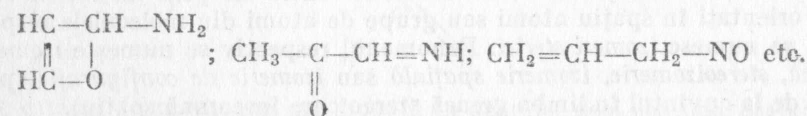
Proprietățile izomerilor de poziție se deosebesc mai mult decît în cazul izomerilor de catenă.

Izomeria de funcțiune este un tip de izomerie de structură în care izomerii conțin funcțiuni chimice diferite. Deci, izomerii de funcțiune au aceeași formulă moleculară, dar se deosebesc între ei prin gruparea funcțională din moleculă.

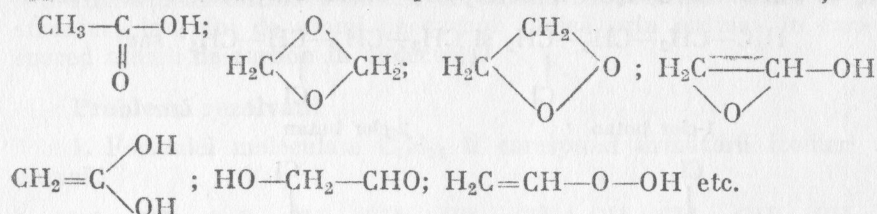
Probleme rezolvate

1. Formulei C_3H_5ON îi corespund următorii izomeri de funcțiune:

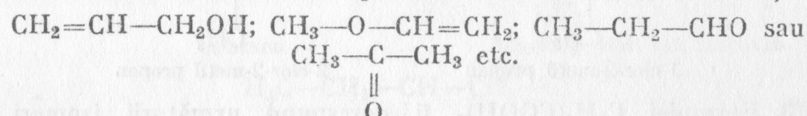




2. Formulei $C_2H_4O_2$ îi corespund următorii izomeri de funcţiune:

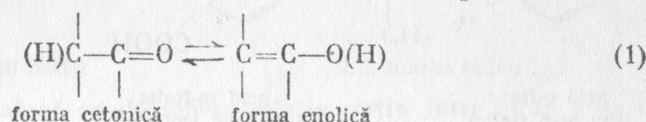


3. Formulei C_3H_6O îi corespund următorii izomeri de funcţiune:

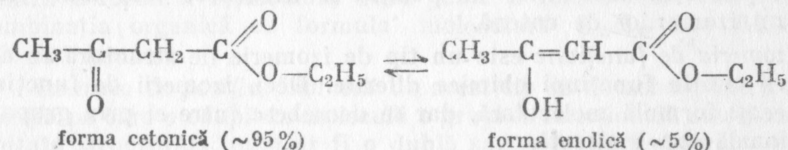


Un caz particular de izomerie de funcţiune este tautomeria. Aceasta constă în coexistenţa a două (sau mai multe) structuri care pot trece una în alta şi diferă între ele prin distribuţia electronică şi prin poziţia unui atom mobil.

De *exemplu*: tautomeria sistemelor ceto-enolice se reprezintă astfel:



În cazul particular al esterului acetilacetic, ecuaţia (1) va deveni:



Izomerii de funcţiune au proprietăţi fizice şi chimice net deosebite. În consecinţă, ei pot fi uşor de recunoscut şi separat.

Izomeria sterică sau stereoizomeria. Modul în care atomii componenţi ai moleculei organice sînt aşezaţi în spaţiu se denumeşte ca fiind configuraţia acesteia. Formulele de structură (despre care s-a vorbit mai sus) nu dau nici o indicaţie în acest sens.

Astfel, substanţele care se deosebesc între ele prin modul în care sînt orientaţi în spaţiu atomi sau grupe de atomi din moleculele respective, se numesc *izomeri sterici*. Fenomenul respectiv se numeşte *izomerie sterică, stereoizomerie, izomerie spaţială* sau *izomerie de configuraţie* (provine de la cuvîntul în limba greacă stereo care înseamnă spaţiu).

Se cunosc trei tipuri de izomerie sterică:
— izomeria de rotaţie;
— izomeria geometrică;
— izomeria optică.

Izomeria de rotaţie. Întîlnim acest tip de izomerie la substanţele organice în care grupele de atomi sînt unite numai prin legături simple (legături σ).

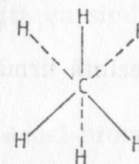
Principiul rotaţiei libere al lui van't Hoff afirmă următoarele: „doi atomi de carbon uniţi printr-o simplă legătură nu formează un sistem rigid, ci se pot roti liberi, împreună cu substituenţii lor, în jurul legăturii comune C—C".

Acest principiu, însă, este oarecum limitat, pentru că există diferiţi compuşi în care rotaţia liberă în jurul unei legături simple se face anevoios (rotaţie restrînsă) sau este chiar împiedicată.

În urma rotirii, se obţin aranjamente geometrice temporare, mai mult sau mai puţin stabile, în care molecula are o anumită structură în spaţiu. Se spune că au de fapt o anumită conformaţie şi de aceea izomerii de acest tip se numesc conformeri sau izomeri de rotaţie. Putem defini deci conformaţiile ca fiind diferitele poziţii spaţiale ale atomilor într-o moleculă organică, care, prin rotaţie în jurul unei simple legături, pot fi trecute una în locul alteia. Este de reţinut faptul că fiecare conformaţie este caracterizată printr-un anumit conţinut de energie.

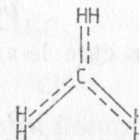
De *exemplu*: pentru molecula de etan (CH_3—CH_3) întîlnim două conformaţii şi anume:

— conformaţia intercalată:



care este conformaţia cea mai săracă în energie, deci cea mai stabilă, în care cei şase atomi de hidrogen din moleculă tind să se îndepărteze cît mai mult între ei;

— conformaţia eclipsată:



care este conformaţia cea mai bogată în energie, deci cea mai nestabilă.

În cursul unei rotiri complete (360°) molecula etanului adoptă de trei ori o conformaţie stabilă şi de trei ori o conformaţie nestabilă. Pentru trecerea dintr-o conformaţie în alta, trebuie trecută o barieră de energie (3 kcal/mol C_2H_6).

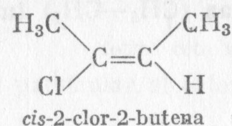
Cu cît molecula unei substanţe este formată dintr-un număr mai mare de atomi, în urma rotirii în jurul legăturilor C—C se obţin izomeri de rotaţie mai mulţi ca număr şi diferiţi ca structură, însă problema este mult mai complexă.

Acest tip de izomerie (de rotaţie) apare nu numai în cazul compuşilor organici din seria aciclică (alifatică), ci şi în seria compuşilor ciclici.

Izomeria geometrică (*cis-trans* sau Z—E). Compuşii organici care au în moleculă o dublă legătură (compuşi nesaturaţi) sau un ciclu, prezintă acest tip de izomerie.

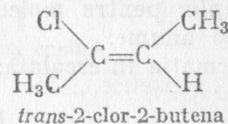
Datorită faptului că dubla legătură este o legătură rigidă, atomii de carbon nu se pot roti în jurul ei. Astfel, substituenţii — legaţi de atomii de carbon uniţi prin dubla legătură — pot fi dispuşi în anumite feluri faţă de planul pe care îl determină dubla legătură în moleculă. Substituenţii care se află de aceeaşi parte a dublei legături, deci învecinaţi, se găsesc între ei în poziţia cis, iar substituenţii care se găsesc de o parte şi de alta a dublei legături, deci la distanţă maximă, sînt în poziţia trans.

De *exemplu*: 2-clor-2-butena prezintă următorii izomeri geometrici:



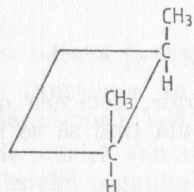
cis-2-clor-2-butena

şi

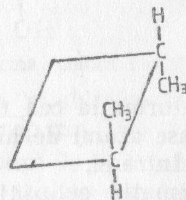


trans-2-clor-2-butena

1, 2-dimetilciclobutanul prezintă următorii izomeri geometrici:

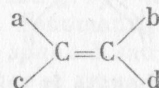


cis-1, 2-dimetil ciclobutan



trans-1, 2-dimetil ciclobutan

Din cele două exemple pe care le-am dat mai sus, deducem că în cazul alchenei de forma:



pentru a avea izomeri geometrici, trebuie îndeplinită condiţia de neidentitate a substituenţilor de la acelaşi atom de carbon al dublei legături sau mai bine zis: $a \neq c$ şi $b \neq d$.

În plus, în exemplele date, perechea de substituenţi care se leagă la un atom de carbon se repetă şi la celălalt, vom avea deci şi relaţia:

$$a=b \text{ şi } c=d \text{ sau } a=d \text{ şi } c=b.$$

De aceea, a fost foarte simplu să stabilim perechea de substituenţi de referinţă, respectiv izomerii *cis-trans* ai compuşilor respectivi.

În cazul în care avem de-a face cu neidentitatea substituenţilor:

$$a \neq b \neq c \neq d$$

lucrurile sînt mai complicate.

Pentru a rezolva această problemă trebuie să respectăm următoarele reguli:

— pentru fiecare substituent, se stabileşte numărul de ordine (*Z*) al atomului care se leagă direct de atomul de carbon al dublei legături;

— se stabileşte prioritatea standard a substituenţilor (care este ordinea descrescătoare a valorilor lui *Z*);

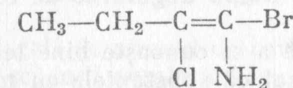
— se aleg, ca pereche de referinţă, substituenţii cu prioritate standard minimă de la fiecare atom de carbon;

— dacă aceştia se găsesc la distanţa minimă, respectiv de aceeaşi parte a planului de referinţă, izomerul se va numi *cis*. Pentru evitarea oricăror confuzii, denumirea *CIS* a izomerului a fost înlocuită cu simbolul Z (de la germanul zusammen=împreună).

— dacă aceştia se găsesc la distanţa maximă, adică de o parte şi de cealaltă a planului de referinţă, izomerul se va numi *trans*. Denumirea *TRANS* a fost înlocuită cu simbolul *E* (de la germanul entgegen=opus).

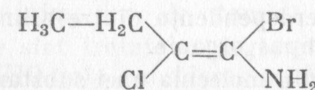
Problemă rezolvată

1. Izomerii Z-E ai 1-amino-1-brom-2-clor-1-butenei



se vor stabili astfel:

— sistemul de substituenţi va fi:



— numărul atomic Z pentru fiecare substituent va fi.

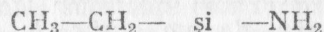
$$Z_{CH_3-CH_2-}=6; \quad Z_{-Cl}=17; \quad Z_{-Br}=80; \quad Z_{-NH_2}=7$$

— prioritatea standard a substituenţilor este deci:



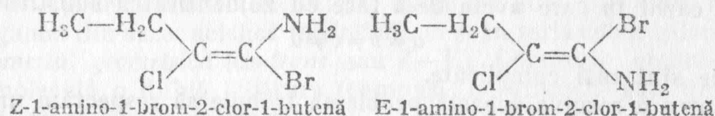
$$-Br > -Cl > -NH_2 > -CH_2-CH_3$$

— substituenţii de referinţă sînt:



$$CH_3-CH_2- \quad \text{şi} \quad -NH_2$$

— cei doi izomeri vor avea, prin urmare, următoarele formule structurale:



Izomeria optică. Substanţele organice care au proprietatea de a roti planul luminii polarizate — cînd sînt străbătute de aceasta — se numesc substanţe *optic active.* Uneori, s-a constatat că doi compuşi organici de aceeaşi formulă moleculară se deosebesc doar prin modul în care rotesc planul luminii polarizate.

Astfel, unul din compuşi roteşte planul luminii polarizate spre dreapta cu un anumit număr de grade, numindu-se substanţă dextrogiră (notată (+), sau *d*), iar celălalt — de formulă moleculară identică cu primul — roteşte planul luminii polarizate cu acelaşi număr de grade spre stînga şi se numeşte substanţă levogiră (notată (—), sau *l*). Cele două substanţe izomere se numesc antipozi optici, enantiomeri, izomeri optici sau izomeri *dl*, iar fenomenul poartă denumirea de izomerie optică.

Existenţa acestui tip de izomerie a fost observată pentru prima dată de *L. Pasteur,* care, în 1848, a enunţat următoarea lege fundamentală:

„fiecărui compus optic activ îi corespunde un al doilea compus de asemenea optic activ, avînd unghiurile de rotaţie egale ca valoare, dar opuse ca sens".

Deci, încă înainte de a se cunoaşte bine teoria structurii substanţelor, L. Pasteur a afirmat că substanţele cu molecule asimetrice sînt optic active, principiu care a fost confirmat mai tîrziu (1874) de *van't Hoff* şi *Le Bel* în observaţiile lor.

De aici reţinem interdependenţa dintre asimetria moleculei şi izomeria optică a unui compus organic.

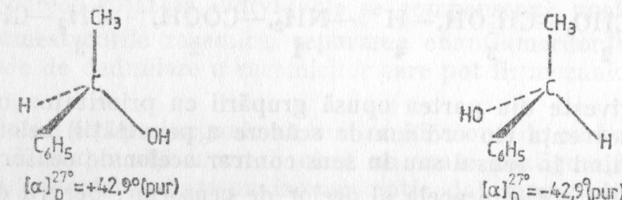
Atomul de carbon (din molecula unei substanţe) care are valenţele satisfăcute cu atomi sau radicali diferiţi se numeşte *asimetric.*

Substanţele organice care au un atom de carbon asimetric în moleculă sînt optic active şi au doi izomeri antipozi optici, aceştia deosebindu-se între ei prin poziţia pe care o ocupă în spaţiu substituenţii legaţi de atomul de carbon asimetric. Din punct de vedere structural, cei doi izomeri sînt unul faţă de altul, ca obiectul faţă de imaginea sa în oglindă, substituenţii fiind dispuşi în spaţiu într-un anumit sens.

Măsurătorile cantitative ale activităţii optice a compuşilor organici asimetrici se exprimă de obicei prin rotaţia specifică. Această mărime se defineşte prin relaţia de mai jos:

$$\text{Rotaţie specifică} = [\alpha]^{\text{temperatura}}_{\text{lungime de undă}} = \frac{\text{rotaţie observată, (°)}}{\text{lungimea probei(dm)} \times \text{concentraţia (g/ml)}}$$

Ţinînd cont de această mărime, enantiomerii 1-fenil etanolului se notează astfel:



unde: indicele D arată că lumina folosită la măsurarea rotaţiei a fost linia D a sodiului (lungime de undă 587 nm).

Cunoaşterea configuraţiei unui atom de carbon asimetric se traduce prin indicarea aranjării spaţiale relative ale celor patru grupări ataşate.

Cele două configuraţii enantiomere ale unui atom de carbon asimetric pot fi interconvertite doar prin ruperea legăturilor şi refacerea lor în sensul invers, procesul respectiv purtînd numele de *inversie de configuraţie.*

Sistemul utilizat pentru indicarea configuraţiei absolute este următorul:

— cei patru atomi legaţi de atomul de carbon asimetric sînt aranjaţi mai întîi în ordinea scăderii numărului lor atomic.

Dacă doi sau mai mulţi dintre aceşti primi atomi au acelaşi număr atomic, se recurge la compararea numărului atomic al celui de al doilea grup de atomi legaţi de prima serie de atomi.

Legăturile multiple sînt tratate ca legături simple separat, astfel încît carbonul din —CHO este considerat ca fiind legat de 2O+1H.

Ordinea în care scade prioritatea este următoarea:

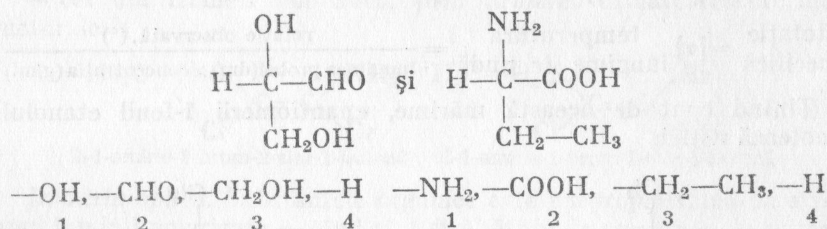
atomi: I, Br, Cl, S, P, F, O, N, C, H, pereche de electroni neparticipanţi.

grupări: $-C(CH_3)_3$; $-CH(CH_3)_2$; $-CH_2-CH_3$; $-CH_3$

$-COOCH_3$, $-COOH$, $-CONH_2$; $-COCH_3$; $-CHO$

$-C\equiv N$; $-C_6H_5$; $-C\equiv CH$; $-CH=CH_2$

Exemple:

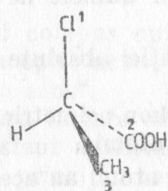


— se privește din partea opusă grupării cu prioritatea minimă și se notează secvența (în ordinea de scădere a priorității) celorlalte trei grupări, ca fiind în sensul sau în sens contrar acelor de ceasornic;

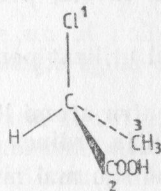
— dacă sensul este acela al acelor de ceasornic, pentru denumirea configurației enantiomerului, se folosește simbolul R (din latinescul rectus=dreapta);

— dacă sensul este invers acelor de ceasornic, pentru denumirea configurației se folosește simbolul S (din latinescul sinister=stînga).

Configurațiile enantiomerilor R și S ale acidului α-clor propionic, determinate conform considerațiilor de mai sus, au următoarele reprezentări convenționale:



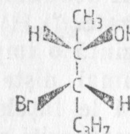
R— acid α-clor propionic



S — acid α-clor propionic

La moleculele care conțin mai multe centre asimetrice, se studiază fiecare centru asimetric și i se atribuie o anumită configurație, iar în denumirea lor sistematică se introduc notațiile R sau S prin simpla inserare a numărului atomului de carbon asimetric, respectiv înaintea literei.

Exemplu: substanța cu configurația:



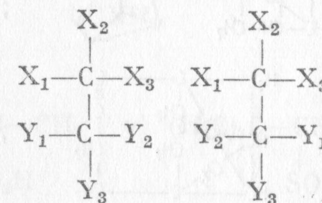
se denumește ca fiind: 3-*s*-brom-2-*s*-hidroxihexan.

O substanță organică care conține *n* atomi de carbon asimetrici va avea 2^n enantiomeri respectiv 2^{n-1} perechi de enantiomeri (+) și (—) sau amestecuri racemice. (Un amestec de cantități egale de izomeri *d* și *l* se numește amestec racemic. El nu mai manifestă nici o activitate optică, deoarece rotațiile individuale se compensează unele pe altele).

Din amestecurile racemice, separarea enantiomerilor se face folosind metode de dedublare a racemicilor care pot fi: mecanice, fizice sau chimice.

Pentru un compus organic cu mai mulți atomi de carbon asimetrici sînt posibili mai mulți izomeri; cînd nu toate configurațiile atomilor de carbon asimetrici dintr-un izomer optic dat reprezintă imagini în oglindă într-o altă moleculă cu aceeași constituție), aceeași succesiune de legare a atomilor în moleculă fără a ține seama de configurație), cei doi compuși se numesc diastereoizomeri sau diastereomeri. Deci, diastereoizomerii reprezintă izomeri optici care nu sînt imagini identice în oglindă, dar nici neidentice. Ei au proprietăți fizice și chimice diferite.

Exemplu:



Există și compuși organici care conțin mai mulți atomi de carbon asimetrici dar care nu rotesc totuși planul luminii polarizate (după cum există și compuși care nu conțin atomi de carbon asimetrici, dar rotesc planul luminii polarizate). Asemenea compuși au unele elemente de simetrie în molecula însăși, astfel încît imaginile lor în oglindă se pot suprapune.

Ei poartă numele de *forme mezo*. Acești compuși nu trebuie confundați cu amestecurile racemice. Compușii mezo sînt compuși unitari care nu rotesc planul luminii polarizate, pe cînd amestecurile racemice sînt

amestecuri echimolare de izomeri *dl*. Deşi un amestec racemic nu prezintă activitate optică, el poate fi dedublat în izomerii *d* şi *l*, fiecare din ei rotind planul luminii polarizate.

Fenomenul de izomerie prezintă o importanţă deosebită în studiul chimiei organice, pentru că numai nişte chimişti care cunosc toate tipurile de izomerie existente, şi le înţeleg, pot explica numărul atît de mare de compuşi organici descoperiţi pînă în prezent.

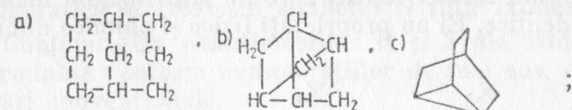
3.2.1. PROBLEME PROPUSE

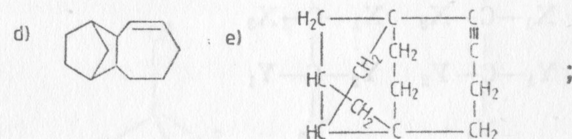
1. Redaţi nomenclatura după IUPAC a următoarelor hidrocarburi:

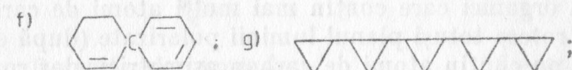
a) izooctan şi triptan
b) izobutil izopentil cicloheptan
c) 3-etil-2-izopropil-4-sec butil-5 terţ pentilpentan
d) 1-izohexil-2-neopentilhexan
e) izohexil terţ butil ciclobutan.

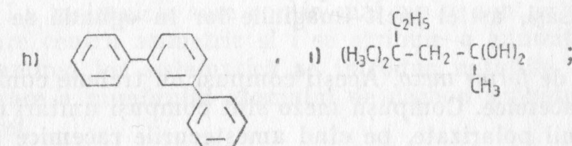
R: a) 2, 2, 4-trimetilpentan; 2, 2, 3-trimetilbutan; b) 1-(2′-metilpropil)-1-(3′-metil butil) cicloheptan; c) 4-etil-2, 3, 7, 7-tretrametil-5-(1′-metilpropil)-nonan; d) 2-metil-7-(2′, 2′-dimetilpropil) undecan; e) 1-(1′, 1′-dimetiletil)-1-(4′-metilpentil)ciclobutan.

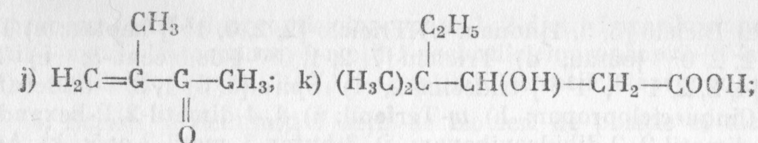
2. Denumiţi după IUPAC urmatorii compuşi organici:

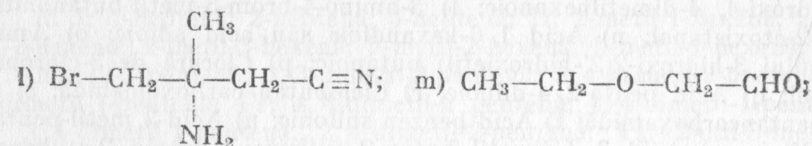


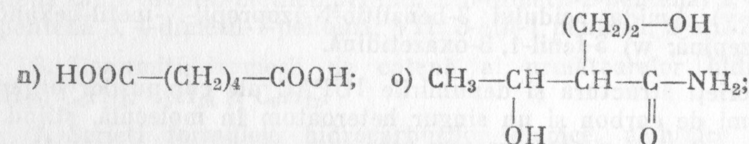


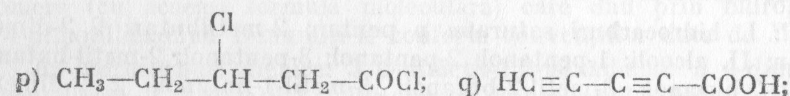


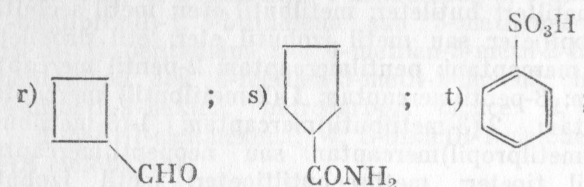


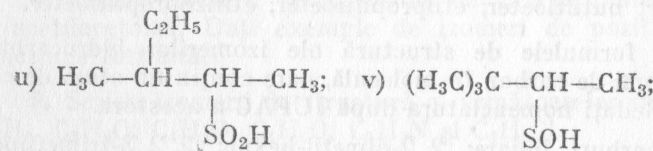


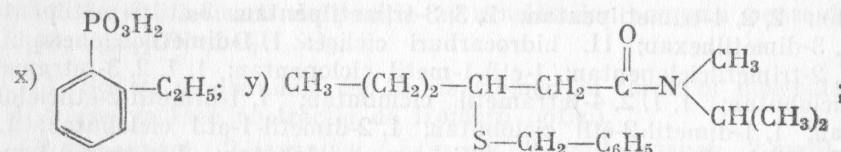


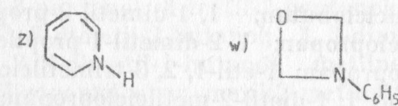












R: a) Biciclo-[3, 3, 1]nonan; b) Triciclo-[2, 2, 0, $1^{2,5}$]-heptan; c) Triciclo-[2, 2, 2, $0^{2,6}$]octan; d) Triciclo-[7, 2, 1, $0^{2,8}$]-dodecena-3; e) Tetraciclo-[4, 3, 2, $1^{8,11}$, $1^{1,7}$]-tridecină-2; f) Spiro-[5, 5]-1, 3, 7-undecatrienă; g) Cinquieciclopropan; h) *m*-Terfenil; i) 4, 4-dimetil-2, 2-hexandiol sau 4, 4-dimetil-2, 2-dihidroxihexan; j) 3-buten-3 metil-2-onă; k) Acid 3-hidroxi-4, 4-dimetilhexanoic; l) 3-amino-4-brom-3-metil-butanonitril; m) 2-etoxietanal; n) Acid 1, 6-hexandioic sau acid adipic; o) Amida acidului 3-hidroxi-2(2′-hidroxietil) butanoic; p) Clorură de 3-cloropentanoil; q) Acid penta-2, 4-diinoic; r) Ciclobutan carboxaldehidă; s) Ciclopentancarboxamidă; t) Acid benzen sulfonic; u) Acid-3 metil-pentan-2-sulfinic; v) Acid 3, 3-dimetil butan-2 sulfenic; x) Acid 2-etilbenzen fosfonic; y) Amida acidului 3-benziltio-N-izopropil-N-metil-hexanoic; z) 1-H-azepină; w) 3-fenil-1, 3-oxazetidină.

3. Scrieți structura și denumirile IUPAC ale compușilor organici cu 5 atomi de carbon și un singur heteroatom în moleculă, știind că cifra de nesaturare a acestora este zero.

R: I. hidrocarburi saturate: n pentan; 2-metilbutan; 2, 2-dimetil propan; II. alcooli: 1-pentanol; 2-pentanol; 3-pentanol; 2-metil-butanol; 2-metil-2-butanol; 3-metil-2-butanol; 3-metil-1-butanol; 2, 2-dimetil-propanol; III. eteri: metilterț butileter; metilbutil eter; metil secbutileter; metil (2 metilpropil)eter sau metil izobutil eter; etil propileter; etil izopropileter; IV. mercaptani; pentilmercaptan; 2-pentil mercaptan sau izopentilmercaptan; 3-pentilmercaptan; 1-(2-metilbutil) mercaptan; 2-(2-metilbutil)mercaptan; 2-(3-metilbutil)mercaptan; 1-(3-metilbutil) mercaptan; 1-(2, 2-dimetilpropil)mercaptan sau neopentilmercaptan; V. tioeteri: metilbutil tioeter; metilsecbutiltioeter; metil izobutiltioeter; metil terț butiltioeter; etilpropiltioeter; etilizopropiltioeter.

4. Deduceți formulele de structură ale izomerilor hidrocarburii saturate cu 8 atomi de carbon în moleculă, care conțin un atom de carbon cuaternar. Redați nomenclatura după IUPAC a acestora.

R: I. hidrocarburi liniare: 2, 2-dimetil-hexan; 2, 2, 3-trimetilpentan; 2, 2, 4-trimetilpentan; 2, 3, 3-trimetilpentan; 3-etil-3-metilpentan; 3, 3-dimetilhexan; II. hidrocarburi ciclice: 1, 1-dimetilciclohexan; 1, 1, 2-trimetilciclopentan; 1-etil-1-metil ciclopentan; 1, 1, 2, 3-tetrametilciclobutan; 1, 1, 2, 4-tetrametil ciclobutan; 1, 1-dimetil-2-etilciclobutan; 1, 1-dimetil-2-etil ciclobutan; 1, 2-dimetil-1-etil ciclobutan; 1, 3-dimetil-1-etilciclobutan; 1-metil-1-propilciclobutan; 1-izopropil-1-metil ciclobutan; 1, 1-dietilciclobutan; 1, 1-dimetil-2-propilciclopropan; 1, 1-dimetil-2-izopropilciclopropan; 1, 2-dimetil-1-propilciclopropan; 1, 2-dimetil-1-izopropilciclopropan; 1-etil-1, 2, 3-trimetilciclopropan; 2-etil-1, 1, 3-trimetilciclopropan; 1, 1-dietil-2-metilciclopropan; 1-etil-1-propil ciclopropan; 1-etil-1-izopropilciclopropan; 1, 2-dietil-1-metilciclopropan; 1-butil-1-metilcilclopropan; 1-metil-1-secbutilciclopropan; 1-(2′-metil-propil)-1-metilciclopropan; 1-(1′, 1′-dimetiletil)1-metilciclopropan.

5. Scrieți și denumiți 7 serii de izomeri de poziție ai alchenei cu 7 atomi de carbon în moleculă.

R: I: 1-heptenă; 2-heptenă; 3-heptenă; II: 2-metil-1-hexenă; 2-metil-2-hexenă; 2-metil-3-hexenă; 5-metil-2-hexenă; 5-metil-1-hexenă; III: 2, 3-dimetil-1-pentenă; 2, 3-dimetil-2-pentenă; 3, 4-dimetil-2-pentenă; 3, 4-dimetil-1-pentenă; IV: 4, 4-dimetil-2 pentenă; 4, 4-dimetil-1-pentenă; V: 2, 4-dimetil-1-pentenă; 2, 4-dimetil-2-pentenă; VI: 2-etil-3-metil-1-butenă sau 2 metil-3-metilen pentan; 2, 3-dimetil-2-pentenă; 2, 3-dimetil-1-pentenă 3, 4-dimetil-1-pentenă; VII: 3-etil-1 pentenă; 3-etil-2-pentenă.

6. Denumiți izomerii de catenă ai următoarelor hidrocarburi: C_5H_{12}, C_6H_{14}, C_7H_{16} și C_9H_{12}.

7. Scrieți formulele hidrocarburilor dienice, alchinice și ciclice izomere (cu aceeași formulă moleculară) care dau prin hidrogenare 3, 4-dimetilhexanul. Denumiți-le conform convențiilor date de IUPAC.

R: hidrocarburi dienice: 3, 4-dimetil-1,2-hexadiena; 3, 4-dimetil-1, 3-hexadiena; 3, 4-dimetil-1, 4-hexadiena; 3, 4-dimetil-1, 5-hexadiena; 2-(1′-metilpropil)-1, 3-butadiena sau 3-metilen-4-metil-1-hexena; 2-etil-3-metil-1, 3-pentadienă sau 4-metilen-3-metil-2-hexenă; 2-etil-3-metil-1, 4-pentadienă sau 4-metilen-3-metil-1-hexenă; hidrocarbură alchinică: 3, 4-dimetil-1-hexină; hidrocarburi ciclice: 2, 3-dimetil-1-ciclohexenă; 3, 4-dimetil-1-ciclohexenă; 4, 5-dimetil-1-ciclohexenă; 1, 2, 3, 4-tetrametil ciclobutenă.

8. Scrieți izomerii de funcțiune cu catenă hidrocarbonată liniară ai acetilacetonei. Dați exemple de izomeri de poziție pentru fiecare funcțiune întîlnită.

9. Scrieți izomerii de structură ai următoarelor substanțe organice: C_4H_6, C_3H_8O, C_4H_8O, C_4H_6O, C_3H_9N și C_4H_5Cl.

10. Scrieți izomerii de poziție ai următorilor compuși benzenici: $C_9H_{12}O$, $C_8H_{11}ON$ și $C_7H_8SO_3$.

11. Scrieți și denumiți cei 25 de izomeri ai formulei moleculare $C_6H_{14}O$ (se va face abstracție de izomerii optici).

R: 1-hexanol; 2-hexanol; 3-hexanol; 2-metilpentanol; 2-metil-2-pentanol; 2-metil-3-pentanol; 4-metil-2-pentanol; 4-metilpentanol; 2, 2-dimetilbutanol; 3, 3-dimetil-2-butanol; 3, 3-dimetil-1-butanol; 2, 3-dimetil-2-butanol; 2, 3-dimetil-1-butanol; metilpentileter; butiletileter; dipropileter; metilizopentil eter; metil(2-metilbutil) eter; metil(3-metil-

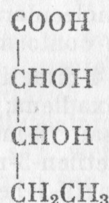
butil) eter; metil (2, 2-dimetil propil) eter; etil (2-metilpropil) eter; izopropil propil eter; diizopropileter; etil-2(2-metilpropil) eter; 1-etil-1-metil propanol.

12. Indicați izomerii Z-E pentru următoarele substanțe:
a) 2-clor-3-metil-2-pentenă;
b) 2-clor-1-nitro-2-butenă.
c) 3-fenil-2-metil-2-propen-1-al;
d) acid 1-mercapto-1-buten-2-sulfonic.

13. Scrieți și denumiți dibrombutanii izomeri. Care dintre ei prezintă izomerie optică?

R: 1, 2-dibrombutan, 1, 3-dibrombutan, 2, 3-dibrombutan, care prezintă izomerie optică și 1, 4-dibrombutan, 1, 1-dibrombutan, 2, 2-dibrombutan, 1, 2-dibrom-2-metilpropan, 1, 1-dibrom-2-metilpropan, 1, 3-dibrom-2-metilpropan.

14. Cîți carboni asimetrici se găsesc în compusul de mai jos?



Reprezentați izomerii optici posibili ai acestui compus, cu ajutorul formulelor de proiecție Fischer, specificînd totodată și relația care există între ei.

R: 2 atomi de C asimetrici; 4 izomeri optici.

15. Se dau doi compuși organici:
a) 2, 3, 4, 5-tetrahidroxi pentanal;
b) acid trihidroxiglutaric.

Arătați numărul total de stereoizomeri posibili în fiecare caz și notați care dintre aceștia poate fi optic activ.

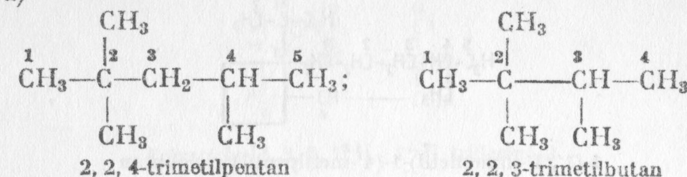
R: a) 8 izomeri, toți optic activi; b) 4 izomeri, o pereche dl și 2 forme mezo inactive.

16. Scrieți 50 de izomeri de structură ai compusului organic cu formula moleculară $C_5H_{11}O_2N$, precizînd felul acestora (de catenă, de poziție, de funcțiune). Numărul minim de izomeri aferent fiecărui fel de izomeri să nu fie mai mic de cinci (pentru o catenă dată, atunci cînd este cazul).

17. Scrieți cca. 700 de izomeri de structură ai formulei $C_6H_{10}O_2$.

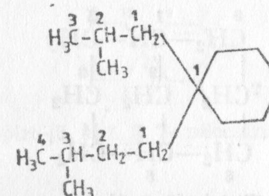
3.2.2. INDICAȚII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE

1. a)



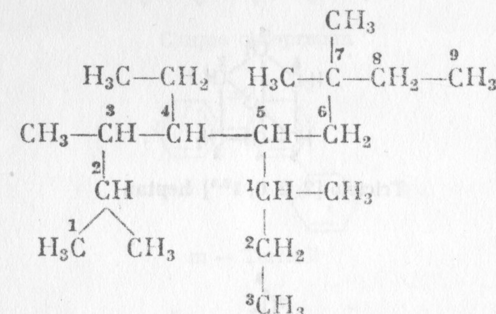
2, 2, 4-trimetilpentan   2, 2, 3-trimetilbutan

b)



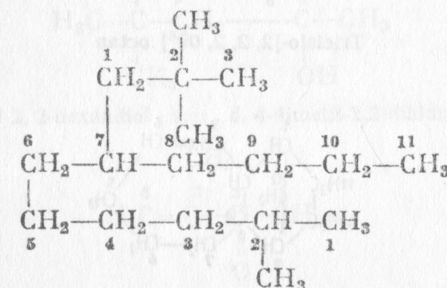
1-(2′-metilpropil)-1-(3′-metilbutil) cicloheptan

c)



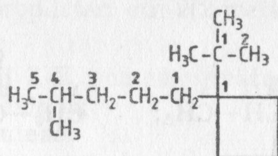
4-etil-2, 3, 7, 7-tetrametil-5-(1′-metilpropil) nonan

d)



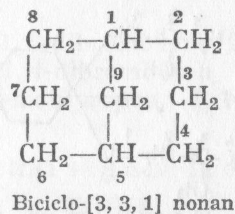
2-metil-7-(2′, 2′-dimetilpropil) undecan

e)



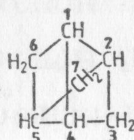
1-(1′, 1′-dimetiletil)-1-(4′-metilpentil) ciclobutan

2. a)



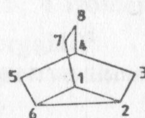
Biciclo-[3, 3, 1] nonan

b)



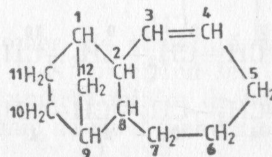
Triciclo-[2, 2, 0, $1^{2,5}$] heptan

c)



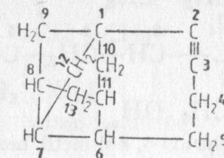
Triciclo-[2, 2, 2, $0^{2,6}$] octan

d)



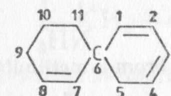
Triciclo-[7, 2, 1, $0^{2,8}$] dodecena-3

e)



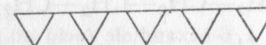
Tetraciclo-[4, 3, 2, $1^{8,11}$, $1^{4,7}$] tridecină-2

f)



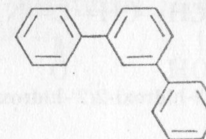
Spiro-[5, 5]-1, 3, 7-undecatrienă

g)



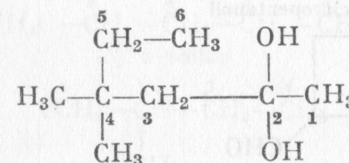
Cinque ciclopropan

h)



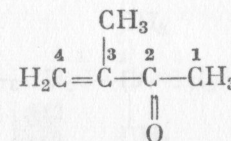
m — Terfenil

i)

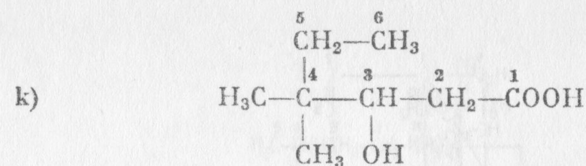


4, 4-dimetil-2, 2-hexandiol sau 4, 4-dimetil-2,2-dihidroxihexan

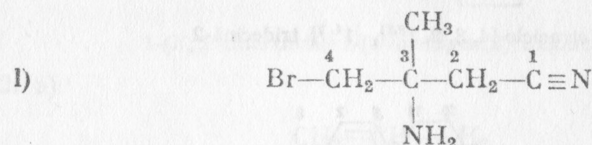
j)



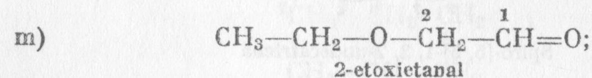
3-buten-3-metil-2-onă

k) 

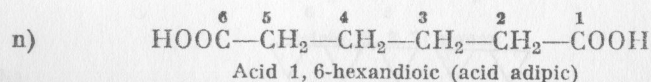
acid 3-hidroxi-4, 4-dimetil hexanoic

l) 

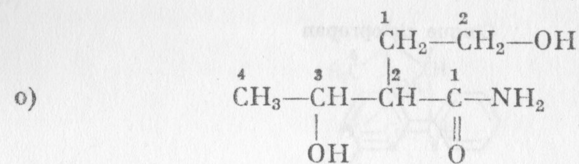
3-amino-4-brom-3-metilbutanonitril

m) 

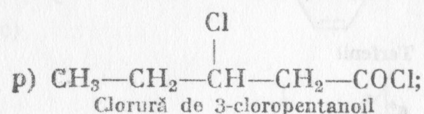
2-etoxietanal

n) 

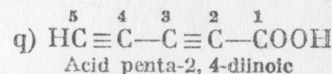
Acid 1, 6-hexandioic (acid adipic)

o) 

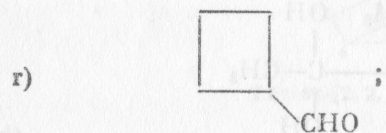
Amida acidului 3-hidroxi-2(2′-hidroxietil) butanoic

p) 

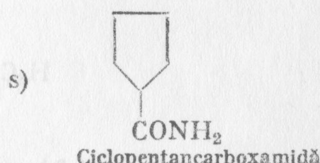
Clorură de 3-cloropentanoil

q) 

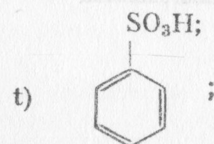
Acid penta-2, 4-diinoic

r) 

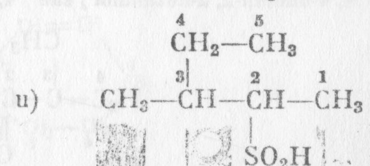
Ciclobutancarboxaldehidă

s) 

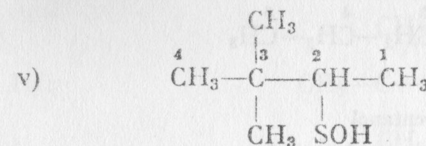
Ciclopentancarboxamidă

t) 

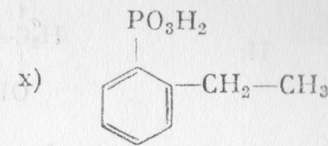
Acid benzensulfonic

u) 

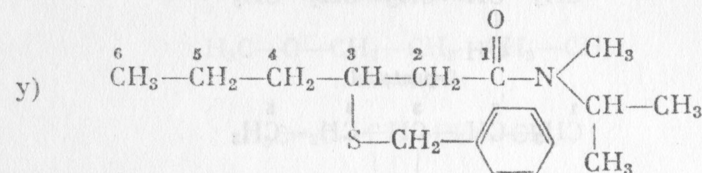
Acid 3-metilpentan-2-sulfinic

v) 

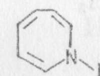
Acid 3, 3-dimetilbutan-2-sulfenic

x) 

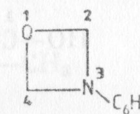
Acid 2-etilbenzen fosforic

y) 

Amida acidului 3-benziltio-N-izopropil-N-metil hexanoic

z) 

1-H-Azepină

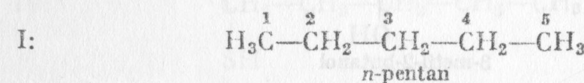
w) 

3-fenil-1, 3-oxazetidină

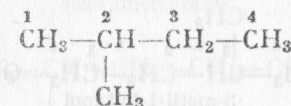
3. Compuşii organici cu 5 atomi de carbon şi un singur heteroatom în moleculă şi cu cifra de nesaturare zero aparţin următoarelor clase:

I. hidrocarburi saturate
II. alcooli saturaţi
III. eteri saturaţi
IV. mercaptani
V. tioeteri.

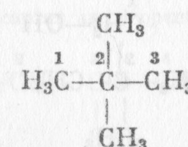
Aceştia vor avea structurile:

I: 

n-pentan

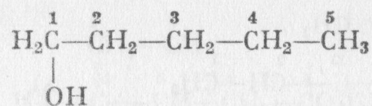


2-metilbutan (izopentan)

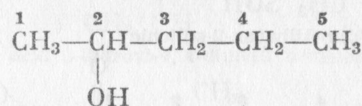


2, 2-dimetilpropan (neopentan)

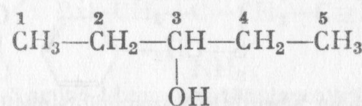
II:



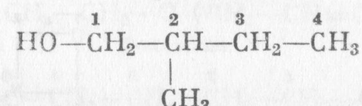
1-pentanol



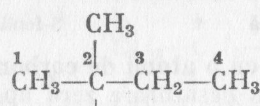
2-pentanol



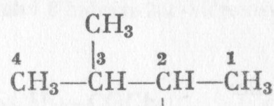
3-pentanol



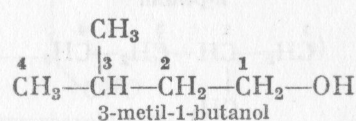
2-metilbutanol



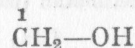
2-metil-2-butanol

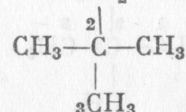


3-metil-2-butanol



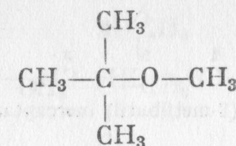
3-metil-1-butanol



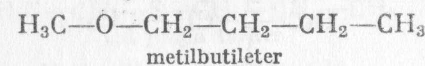


2, 2-dimetil butanol (neopentanol)

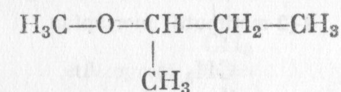
III:



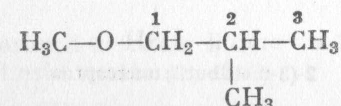
metilterțbutileter



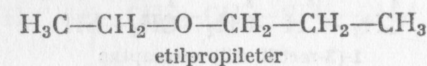
metilbutileter



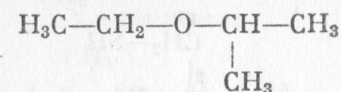
metilsecbutileter



metil (2-metipropil) eter sau metilizobutil eter

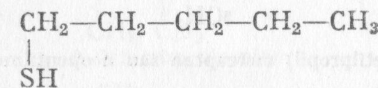


etilpropileter

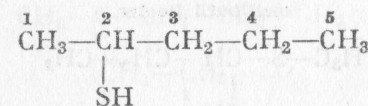


etilizopropileter

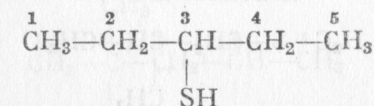
IV:



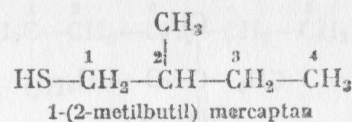
pentilmercaptan

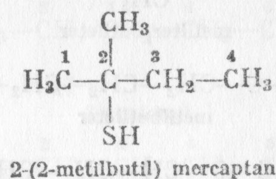


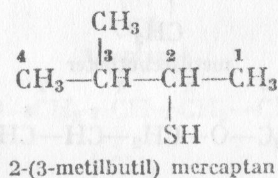
2-pentilmercaptan sau izopentilmercaptan

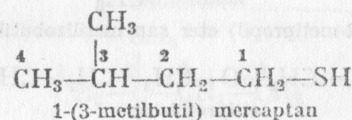


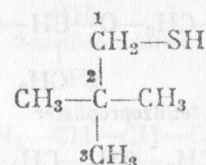
3-pentilmercaptan


1-(2-metilbutil) mercaptan

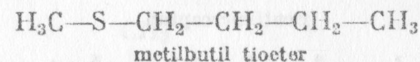

2-(2-metilbutil) mercaptan

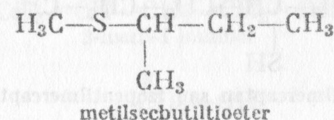

2-(3-metilbutil) mercaptan

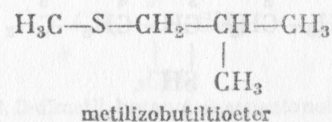

1-(3-metilbutil) mercaptan

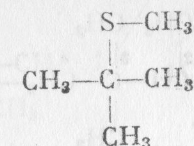

1-(2, 2-dimetilpropil) mercaptan sau neopentilmercaptan

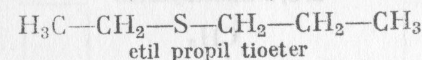
V:

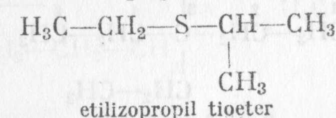

metilbutil tioeter


metilsecbutiltioeter


metilizobutiltioeter

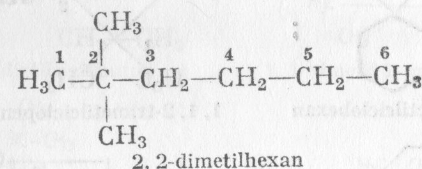

metilterţ butil tioeter

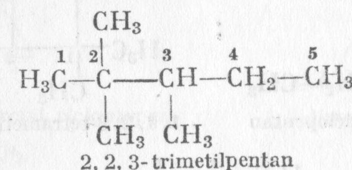

etil propil tioeter

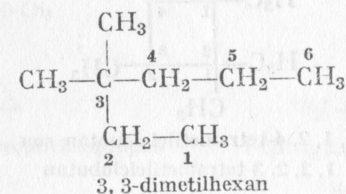

etilizopropil tioeter

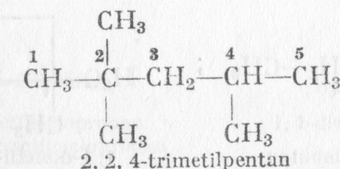
4. Hidrocarbura saturată cu 8 atomi de carbon în moleculă poate fi: I — liniară
II — ciclică.

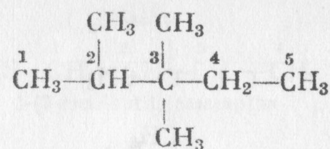
I. Izomerii hidrocarburii saturate liniare cu 8 atomi de carbon în moleculă, din care unul este cuaternar, sînt:


2, 2-dimetilhexan

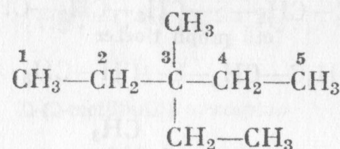

2, 2, 3-trimetilpentan


3, 3-dimetilhexan


2, 2, 4-trimetilpentan

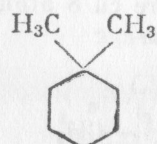


2, 3, 3-trimetilpentan

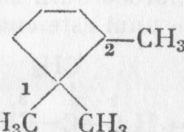


3-etil-3-metilpentan

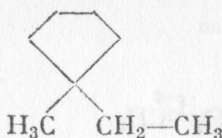
II. Izomerii hidrocarburii saturate ciclice cu 8 atomi de carbon în moleculă, din care unul este cuaternar, sînt:



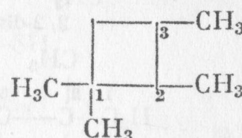
1, 1-dimetilciclohexan



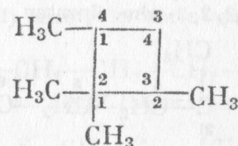
1, 1, 2-trimetilciclopentan



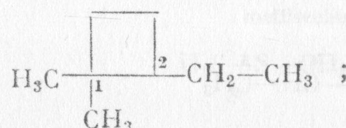
1-etil-1-metilciclopentan



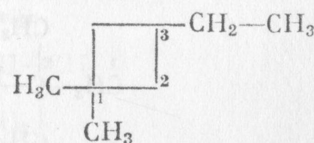
1, 1, 2, 3-tetrametilciclobutan



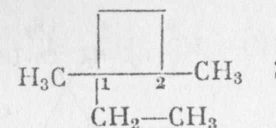
1, 1, 2, 4-tetrametilciclobutan sau
1, 2, 2, 3-tetrametilciclobutan



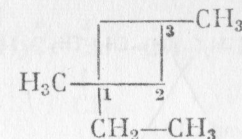
1, 1-dimetil-2-etilciclobutan



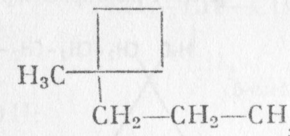
1, 1-dimetil-3-etilciclobutan



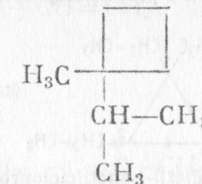
1, 2,-dimetil-1-etilciclobutan



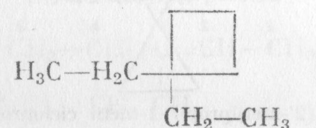
1, 3-dimetil-1-etilciclobutan



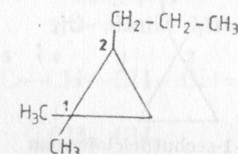
1-metil-1-propilciclobutan



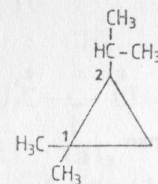
1-izopropil-1-metilciclobutan



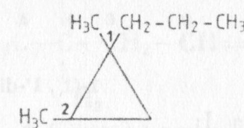
1, 1-dietilciclobutan



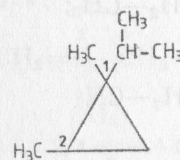
1, 1-dimetil-2-propilciclopropan



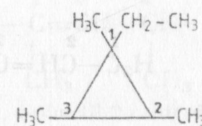
1, 1-dimetil-2-izopropil ciclopropan



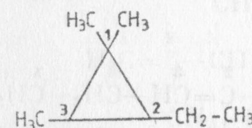
1, 2-dimetil-1-propilciclopropan



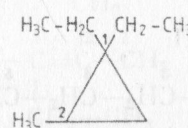
1, 2-dimetil-1-izopropilciclopropan



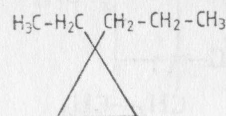
1-etil-1, 2, 3-trimetilciclopropan

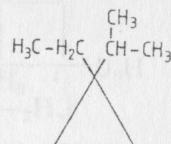


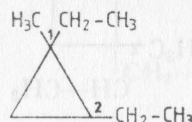
2-etil-1, 1, 3-trimetilciclopropan
sau 3-etil-1, 1, 2-trimetilciclopropan

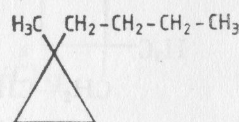


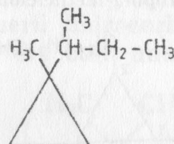
1, 1-dietil-2-metilciclopropan

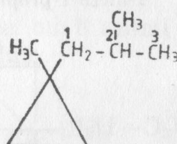

1-etil-1-propilciclopropan

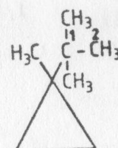

1-etil-1-izopropilciclopropan


1, 2-dietil-1-metilciclopropan

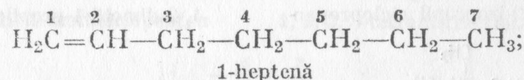

1-butil-1-metilciclopropan

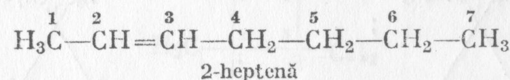

1-metil-1-secbutilciclopropan

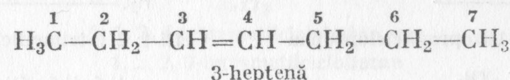

1-(2'-metilpropil)-1-metil ciclopropan


1-(1', 1'-dimetil)-1-metilciclopropan

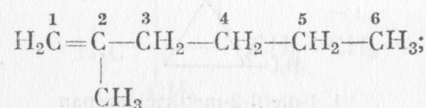
5. Seria I:

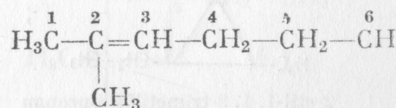

1-heptenă

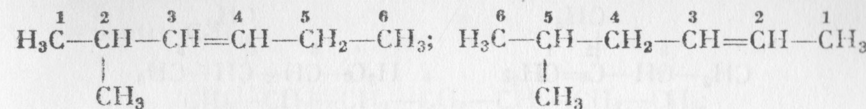

2-heptenă

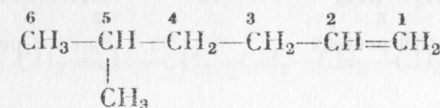

3-heptenă

Seria II:

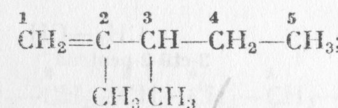

2-metil-1-hexenă

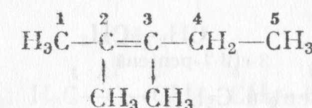

2-metil-2-hexenă

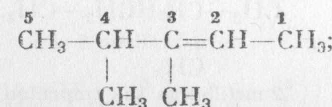

2-metil-3-hexenă; 5-metil-2-hexenă

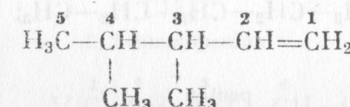

5-metil-1-hexenă

Seria III:

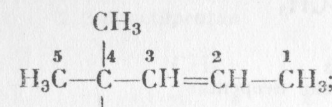

2, 3-dimetil-1-pentenă

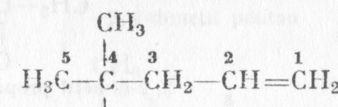

2, 3-dimetil-2-pentenă


3, 4-dimetil-2-pentenă

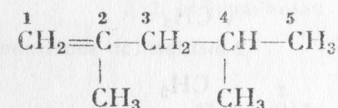

3, 4-dimetil-1-pentenă

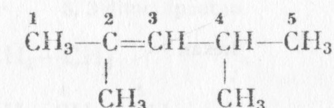
Seria IV:


4, 4-dimetil-2-pentenă

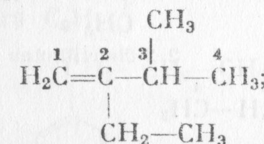

4, 4-dimetil-1-pentenă

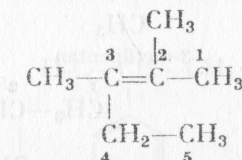
Seria V:

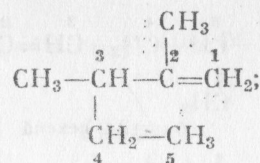

2, 4-dimetil-1-pentenă


2, 4-dimetil-2-pentenă

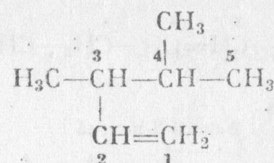
Seria VI:


2-etil-3-metil-1-butenă sau 2-metil-3-metilenpentan


2, 3-dimetil-2-pentenă

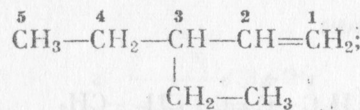


2, 3-dimetil-1-pentenă

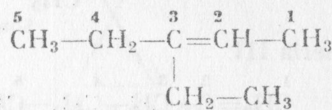


3, 4-dimetil-1-pentenă

Seria VII:

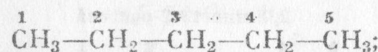


3-etil-1-pentenă

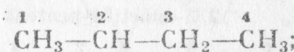


3-etil-2-pentenă

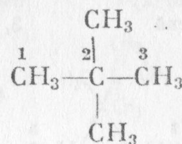
6. pentru C_5H_{12}



pentan

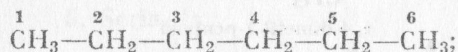


2-metilbutan sau izopentan

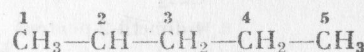


2, 2-dimetil propan sau neopentan

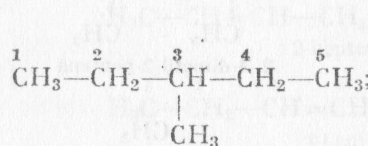
— pentru C_6H_{14}



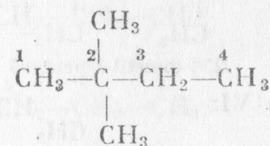
hexan



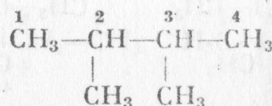
2-metilpentan sau izohexan



3-metilpentan

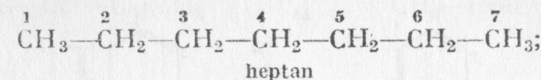


2, 2-dimetilbutan

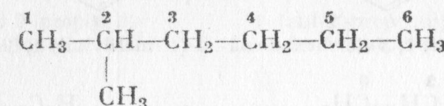


2, 3-dimetilbutan

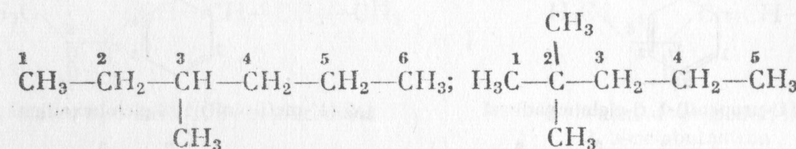
— pentru C_7H_{16}



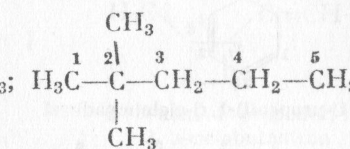
heptan



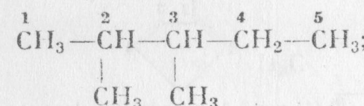
2-metilhexan



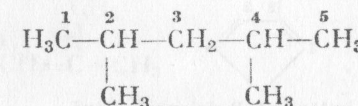
3-metilhexan



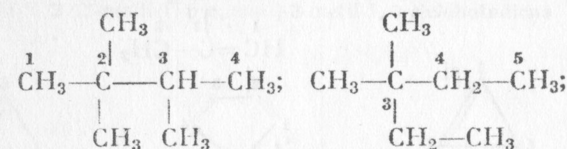
2, 2-dimetilpentan



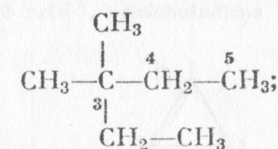
2, 3-dimetilpentan



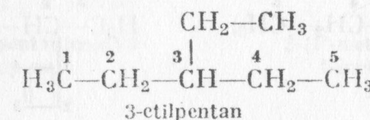
2, 4-dimetil pentan



2, 2, 3-trimetilbutan

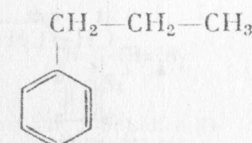


3, 3-dimetilpentan



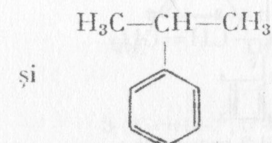
3-etilpentan

— pentru C_9H_{12}



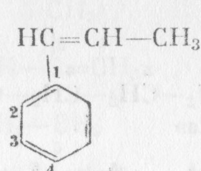
propilbenzen

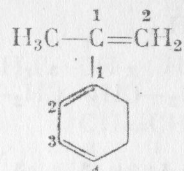
și

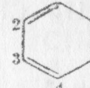


izopropilbenzen sau cumen

$HC{=}CH{-}CH_3$ și $H_3C{-}C{=}CH_2$

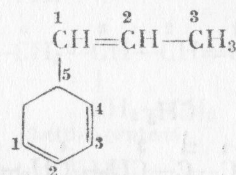


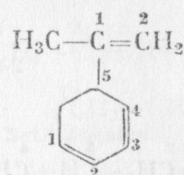




1-(1′-propen-il)-1, 3-ciclohexadienă 1-(1′-metilvinil)-1, 3-ciclohexadienă

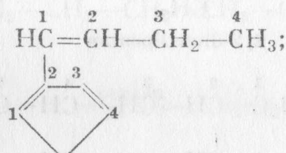
$CH{=}CH{-}CH_3$ și $H_3C{-}C{=}CH_2$

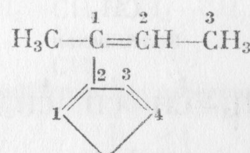




5-(1′-propenil)-1, 3-ciclohexadienă 5-(1′-metilvinil)-1, 3-ciclohexadienă

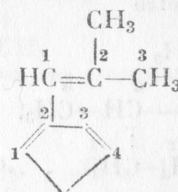
$HC{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$; $H_3C{-}C{=}CH{-}CH_3$





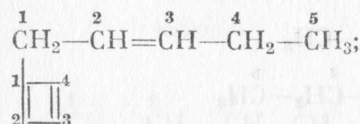
2-(1′-butenil)-1, 3-ciclopentadienă 2-(1′-metil-1′-propenil)-ciclopentadienă

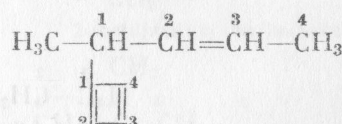
și $HC{=}C(CH_3){-}CH_3$



2-(2′-metil-1′-propenil)-1, 3-ciclopentadienă

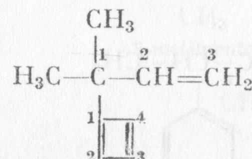
$CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$; $H_3C{-}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$

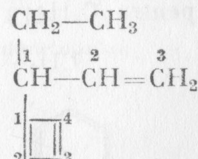




1-(2′-penten-il)-1, 3-ciclobutadiena 1-(1′-metil-2′-buten-il)-1, 3-ciclobutadiena

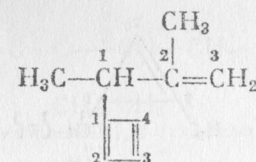
$H_3C{-}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$; $CH(CH_2{-}CH_3){-}CH{=}CH_2$

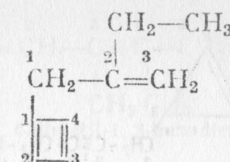




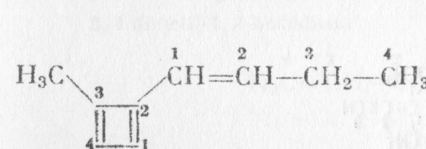
1-(1′, 1′-dimetil-2-propen-il)-1, 3-ciclobutadiena 1-(1′-etil-2′-propen-il)-1, 3-ciclobutadiena

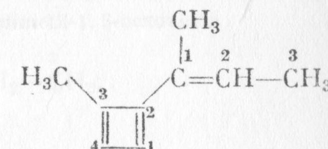
$H_3C{-}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$ și $CH_2{-}C(CH_2{-}CH_3){=}CH_2$



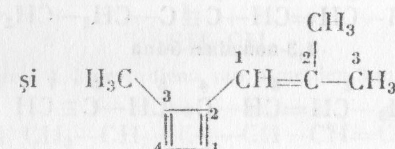


1-(1′, 2′-dimetil 2′-propen-il)-1, 3-ciclobutadiena 1-(etil-2′-propen-il)-1, 3 ciclobutadiena

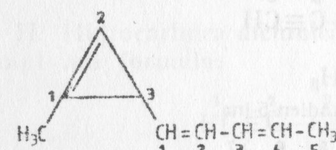


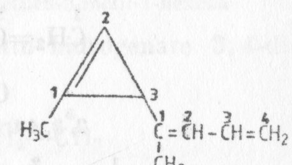


2-(1′-buten-il)-3-metil-1, 3-ciclobutadienă; 2-(1′-metil-1′-propen-il)-3-metil-1, 3-ciclobutadiena

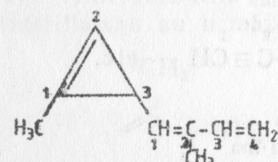


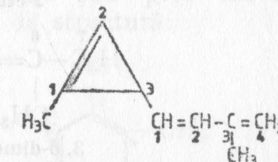
2-(2′-metil-1′-propen-il)-3-metil-1, 3-ciclobutadiena



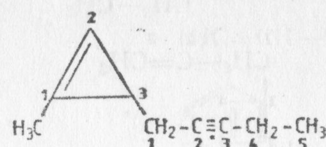


1-metil-3-(1′, 3′-pentadien-il)-1-ciclopropena; 3-(1′-metil-1′, 3′-butadien-il)-1-metil-1-ciclopropena

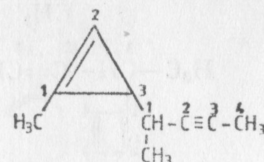




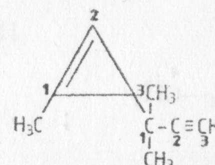
3-(2′-metil-1′, 3′-butadien-il)-1-metil-1-ciclopropena; 3-(3′-metil-1′, 3′-butadien-il)-1-metil-1-ciclopropena



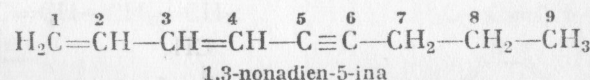
1-metil-3-(2'-pentin-il)-1-ciclopropena



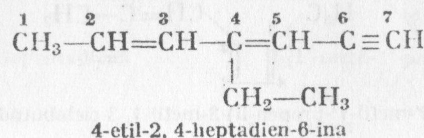
1-metil-3-(1'-metil-2'-butin-il)-1-ciclopropena



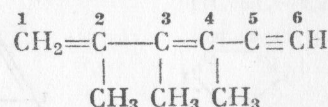
1-metil-3-(1', 1'-dimetil-2'-propin-il)-1-ciclopropena



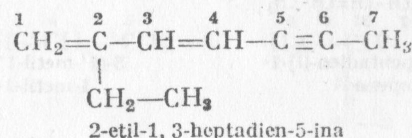
1,3-nonadien-5-ina



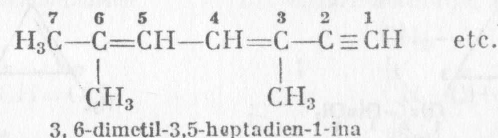
4-etil-2, 4-heptadien-6-ina



2, 3, 4-trimetil-1, 3-hexadien-5-ina

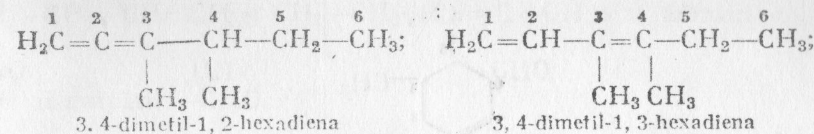


2-etil-1, 3-heptadien-5-ina

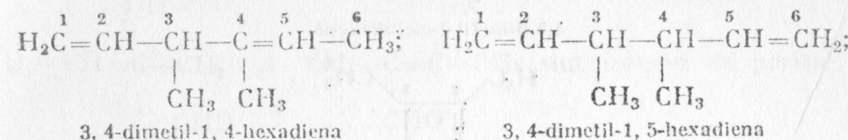


3, 6-dimetil-3,5-heptadien-1-ina

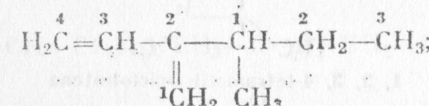
7. I. Hidrocarburile dienice izomere care dau prin hidrogenare 3, 4-dimetilhexanul au următoarele formule structurale:



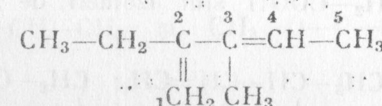
3, 4-dimetil-1, 2-hexadiena; 3, 4-dimetil-1, 3-hexadiena



3, 4-dimetil-1, 4-hexadiena; 3, 4-dimetil-1, 5-hexadiena

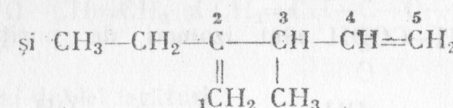


2-(1'-metilpropil)-1, 3-butadiena sau 3-metilen-4-metil-1-hexena



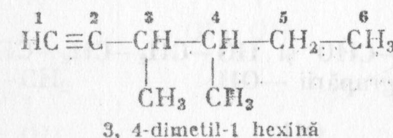
2-etil-3-metil-1, 3-pentadienă sau 4-metilen-3-metil-2-hexenă

și



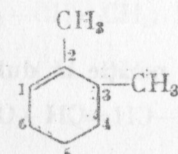
2-etil-3-metil-1, 4-pentadienă sau 4-metilen-3-metil-1-hexenă

II. Hidrocarbura alchinică care dă prin hidrogenare 3, 4-dimetilhexanul are formula:

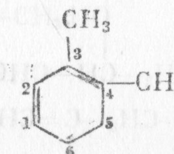


3, 4-dimetil-1 hexină

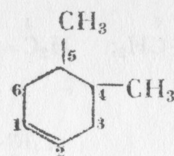
III. Hidrocarburile ciclice izomere care dau prin hidrogenare 3, 4-dimetilhexan au următoarele formule de structură:



2, 3-dimetil-1-ciclohexenă

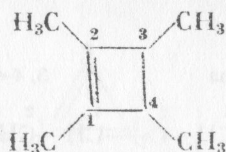


3, 4-dimetil-1-ciclohexenă



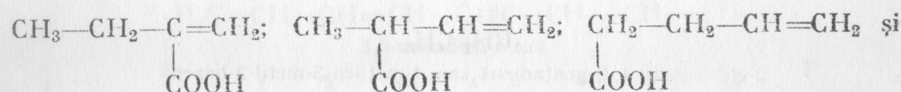
4,5-dimetil-1-ciclohexenă

și

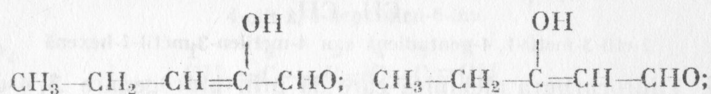


1, 2, 3, 4-tetrametil-1-ciclobutena

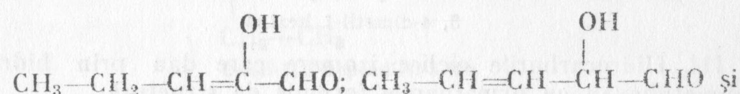
8. $CH_3—CH_2—CH=CH—COOH$; $CH_3—CH=CH—CH_2—COOH$ și $CH_2=CH—CH_2—CH_2—COOH$ sînt izomeri de poziție a dublei legături.



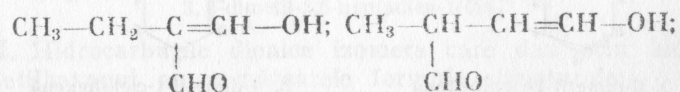
$CH_3—CH_2—CH=CH—COOH$ sînt izomeri de poziție ai grupării $—COOH$.



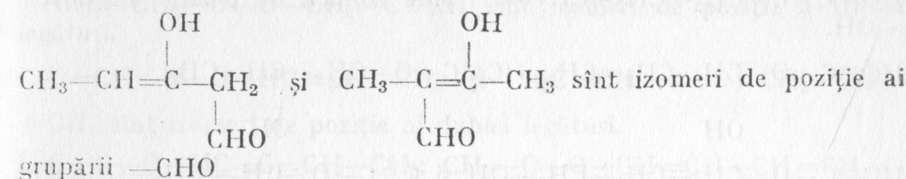
$CH_3—CH(OH)—CH=CH—CHO$ și $HO—CH_2—CH_2—CH=CH—CHO$ sînt izomeri de poziție ai grupării $—OH$.



$CH_2=CH—CH_2—CH(OH)—CHO$ sînt izomeri de poziție ai dublei legături.



$CH_2(CHO)—CH_2—CH=CH(OH)$ și $CH_3—CH_2—CH=C(CHO)—OH$ sînt izomeri de poziție ai grupării $—CHO$.

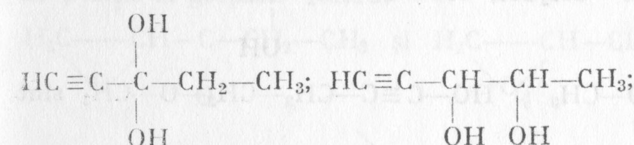


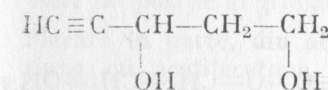
grupării $—CHO$

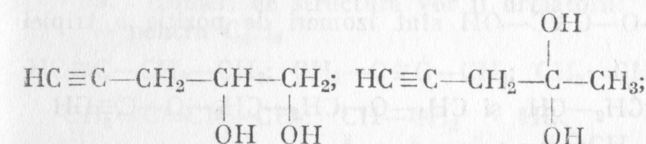
$CH_3—C(=O)—O—CH=CH—CH_3$ și $CH_3—C(=O)—O—CH_2—CH=CH_2$ sînt izomeri de poziție a dublei legături.

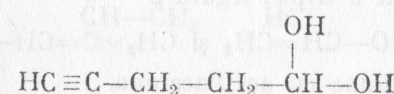
$CH_3—O—C(=O)—CH=CH—CH_3$ și $CH_3—O—C(=O)—CH_2—CH=CH_2$ sînt izomeri de poziție ai dublei legături.

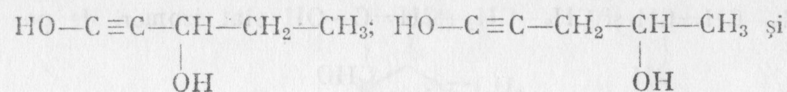
$CH_3—CH_2—C(=O)—O—CH=CH_2$ și $CH_2=CH—C(=O)—O—CH_2—CH_3$ sînt izomeri de poziție ai dublei legături.





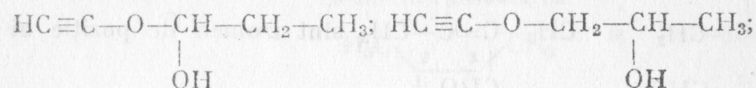




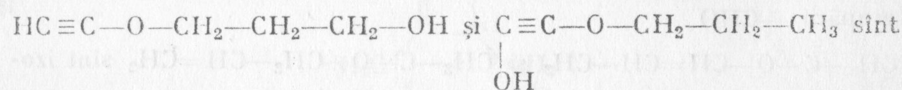


$HO-C\equiv C-CH(OH)-CH_2-CH_3$; $HO-C\equiv C-CH_2-CH(OH)-CH_3$ și

$HO-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ sînt izomeri de poziție a grupării —OH.

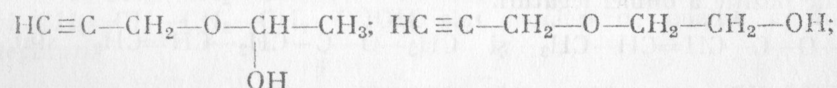


$HC\equiv C-O-CH(OH)-CH_2-CH_3$; $HC\equiv C-O-CH_2-CH(OH)-CH_3$;

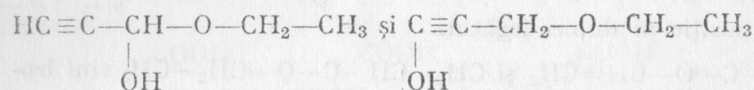


$HC\equiv C-O-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ și $C(OH)\equiv C-O-CH_2-CH_2-CH_3$ sînt

izomeri de poziție a grupării —OH.

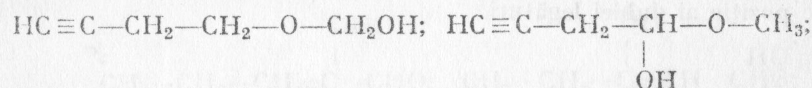


$HC\equiv C-CH_2-O-CH(OH)-CH_3$; $HC\equiv C-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$;

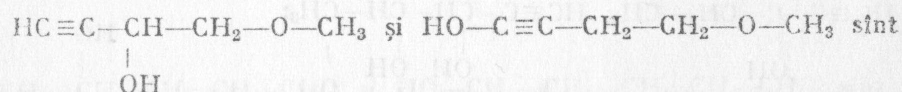


$HC\equiv C-CH(OH)-O-CH_2-CH_3$ și $C(OH)\equiv C-CH_2-O-CH_2-CH_3$

sînt izomeri de poziție ai grupării —OH.



$HC\equiv C-CH_2-CH_2-O-CH_2OH$; $HC\equiv C-CH_2-CH(OH)-O-CH_3$;



$HC\equiv C-CH(OH)-CH_2-O-CH_3$ și $HO-C\equiv C-CH_2-CH_2-O-CH_3$ sînt

izomeri de poziție ai grupării—OH

$HC\equiv C-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$; $H_3C-C\equiv C-O-CH_2-CH_2-OH$ și $H_3C-CH_2-CH_2-O-C\equiv C-OH$ sînt izomeri de poziție a triplei legături.

$H_3C-O-C\equiv C-O-CH_2-CH_3$ și $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-C\equiv CH$ sînt izomeri de poziție a triplei legături.

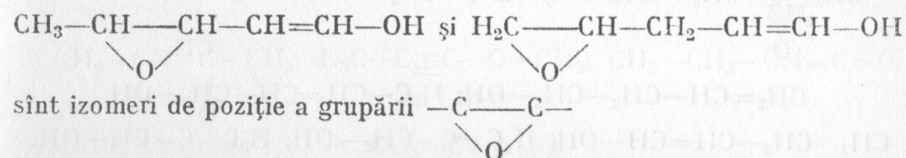
$CH_2-O-CH=CH-O-CH=CH_2$ și $CH_2=C=CH-O-CH_2-O-CH_3$ sînt izomeri de funcțiune cu acetilacetona.

$HC\equiv C-CH_2-O-CH_2-O-CH_3$ și $CH_3-C\equiv C-O-CH_2-O-CH_3$ sînt izomeri de poziție a triplei legături.

$HC\equiv C-O-O-CH_2-CH_2-CH_3$; $CH_3-CH_2-O-O-C\equiv C-CH_3$ și $CH_3-CH_2-O-O-CH_2-C\equiv CH$ sînt izomeri de poziție a triplei legături.

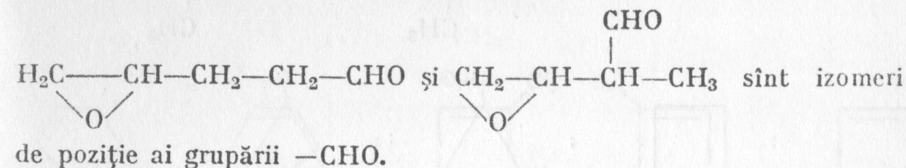
$H_2C=CH-O-O-HC=CH-CH_3$ și $H_2C=CH-O-O-CH_2-CH=CH_2$ sînt izomeri de poziție ai dublei legături.

$H_3C-O-O-HC=C=CH-CH_3$; $CH_3-O-O-CH=CH-CH=CH_2$ și $CH_3-O-O-CH_2-CH=C=CH_2$ sînt izomeri de poziție ai dublei legături.

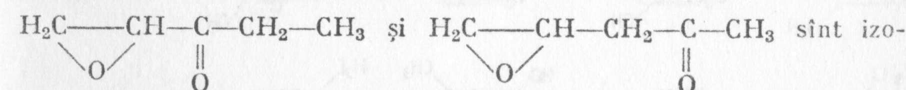


$CH_3-CH-CH-CH=CH-OH$ (O în punte) și $H_2C-CH-CH_2-CH=CH-OH$ (O în punte)

sînt izomeri de poziție a grupării —C——C— (O)



$H_2C-CH-CH_2-CH_2-CHO$ (O în punte) și $CH_2-CH-CH(CHO)-CH_3$ (O în punte) sînt izomeri de poziție ai grupării —CHO.

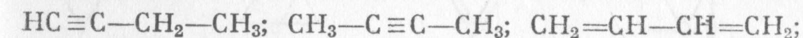


$H_2C-CH-C(=O)-CH_2-CH_3$ (O în punte) și $H_2C-CH-CH_2-C(=O)-CH_3$ (O în punte) sînt izomeri de poziție ai grupării $>C=O$ etc.

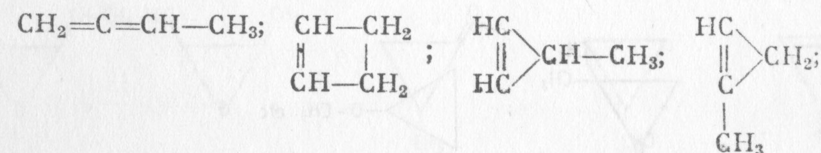
Fiecare în parte, din acești izomeri de poziție, sînt izomeri de funcțiune cu acetilacetona.

9. Izomeri de structură vor fi următorii:

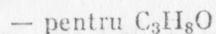
— pentru C_4H_6



$HC\equiv C-CH_2-CH_3$; $CH_3-C\equiv C-CH_3$; $CH_2=CH-CH=CH_2$;

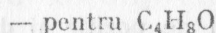


$CH_2=C=CH-CH_3$;



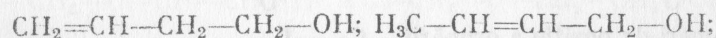
— pentru C_3H_8O

$CH_3—CH_2—CH_2—OH$; $CH_3—CH(OH)—CH_3$; $CH_3—CH_2—O—CH_3$



— pentru C_4H_8O

$CH_3—C(=O)—CH_2—CH_3$; $CH_3—CH_2—CH_2—CHO$; $CH_3—CH(CH_3)—CHO$;

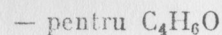


$CH_2=CH—CH_2—CH_2—OH$; $H_3C—CH=CH—CH_2—OH$;

$CH_3—CH_2—CH=CH—OH$; $H_2C=C(CH_3)—CH_2—OH$; $H_3C—C(CH_3)=CH—OH$;

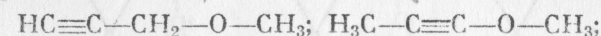
etc.



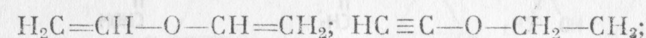


— pentru C_4H_6O

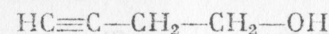
$H_2C=C=CH—CH_2—OH$; $H_2C=C=CH—O—CH_3$;



$HC\equiv C—CH_2—O—CH_3$; $H_3C—C\equiv C—O—CH_3$;

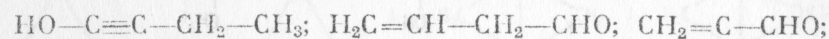


$H_2C=CH—O—CH=CH_2$; $HC\equiv C—O—CH_2—CH_3$;



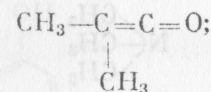
$HC\equiv C—CH_2—CH_2—OH$

$HC\equiv C—CH(OH)—CH_3$; $CH_3—C\equiv C—CH_2OH$; $CH_3—CH=CH—CHO$;

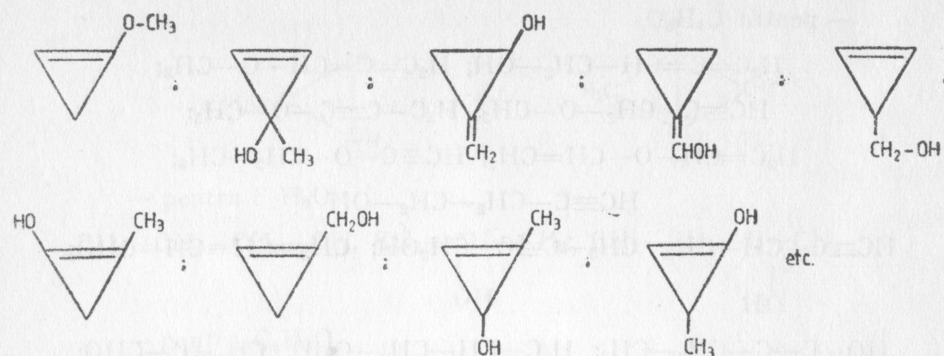


$HO—C\equiv C—CH_2—CH_3$; $H_2C=CH—CH_2—CHO$; $CH_2=C(CH_3)—CHO$;

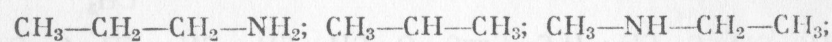
$CH_2=CH—C(=O)—CH_3$; $H_3C—C\equiv C—O—CH_3$; $CH_3—CH_2—CH=C=O$;

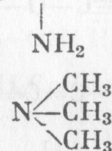


$CH_3—C(CH_3)=C=O$;

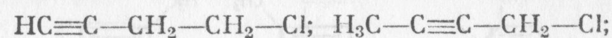


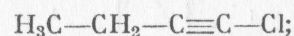
— pentru C_3H_9N

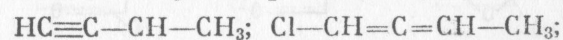




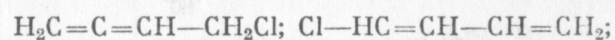
— pentru C_4H_5Cl

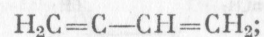


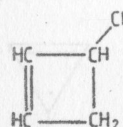


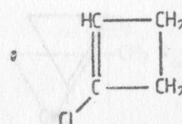


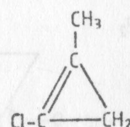


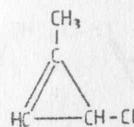


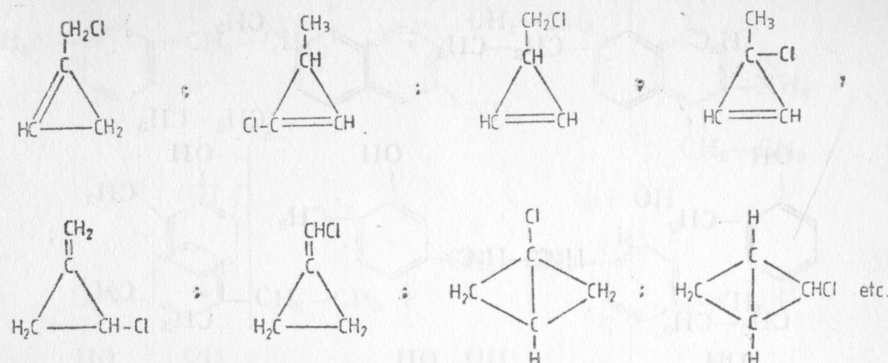


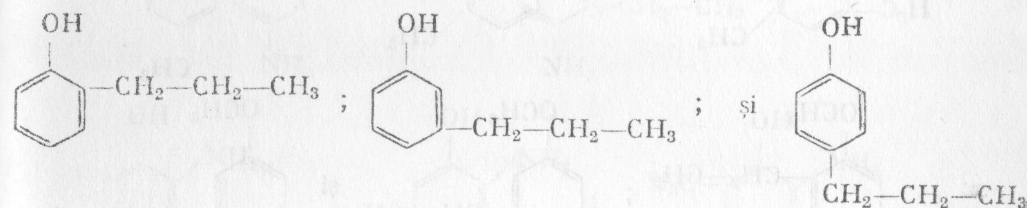






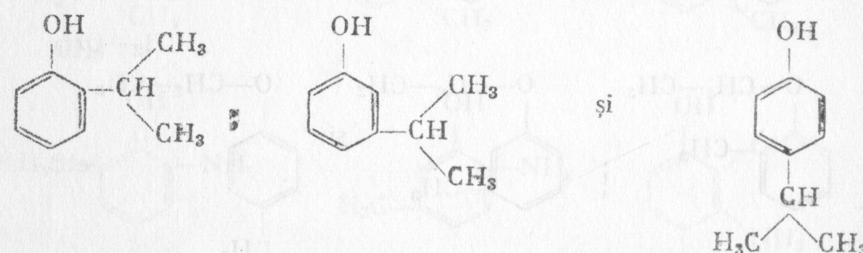


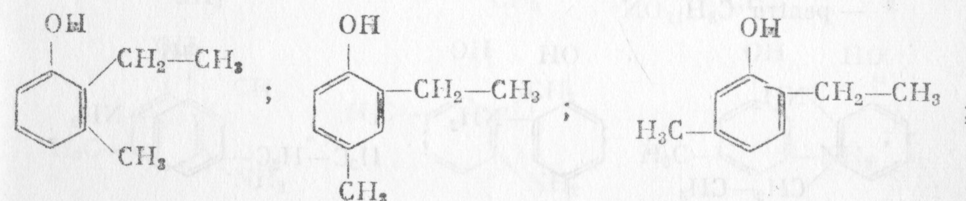




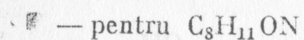
10. Izomerii de poziție vor fi următorii:

— pentru $C_9H_{12}O$

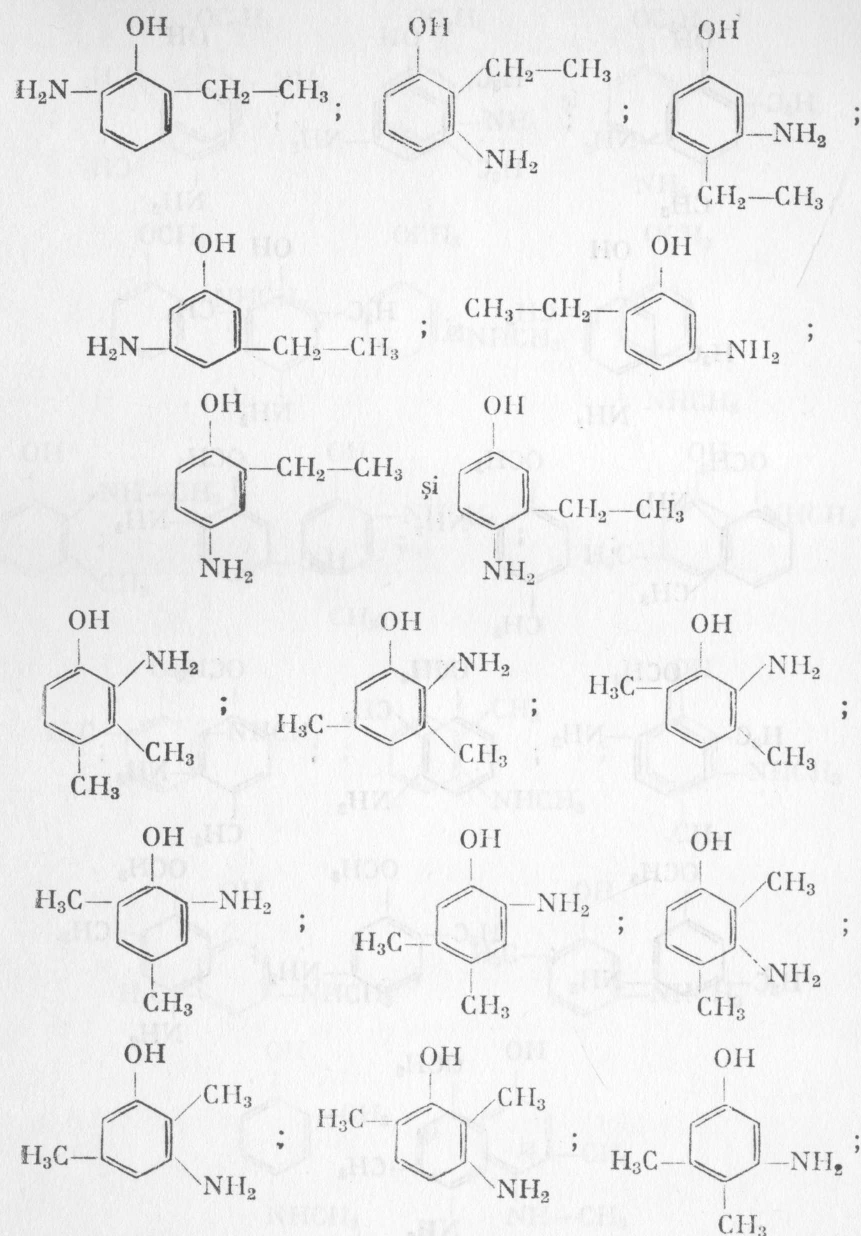


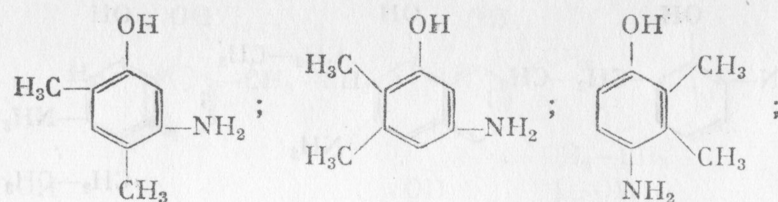


etc.

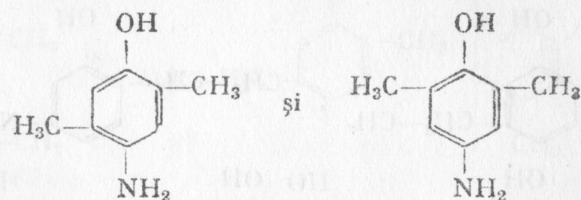


— pentru $C_8H_{11}ON$

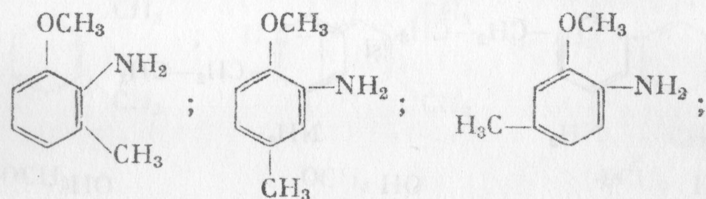




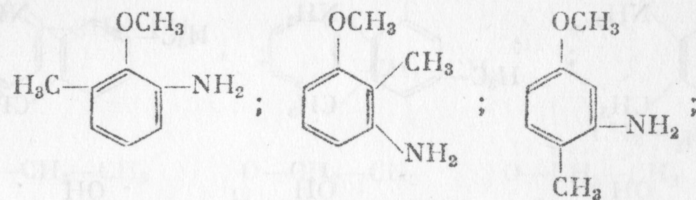
OH
H3C
NH2
CH3
OH
H3C
H3C
NH2
OH
CH3
CH3
NH2



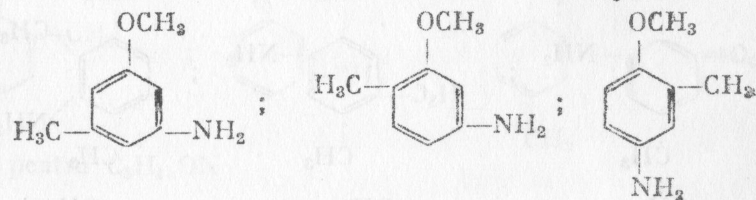
OH
CH3
H3C
NH2
și
OH
H3C
CH3
NH2



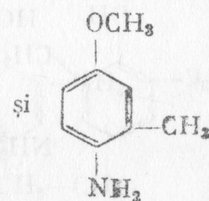
OCH3
NH2
CH3
OCH3
NH2
CH3
OCH3
NH2
H3C



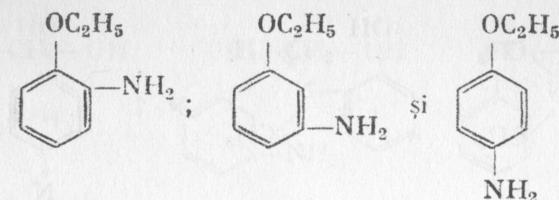
OCH3
H3C
NH2
OCH3
CH3
NH2
OCH3
NH2
CH3



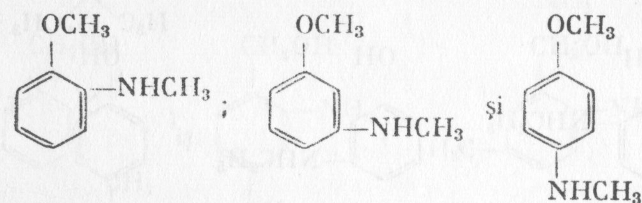
OCH3
H3C
NH2
OCH3
H3C
NH2
OCH3
CH3
NH2



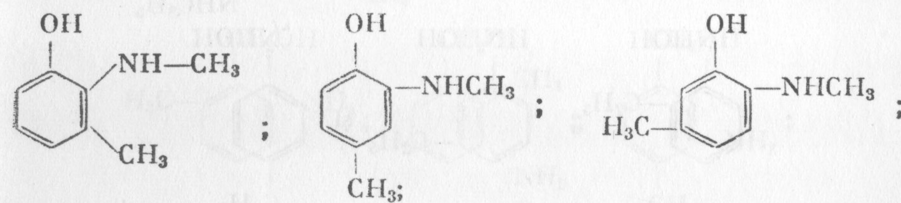
și
OCH3
CH3
NH2



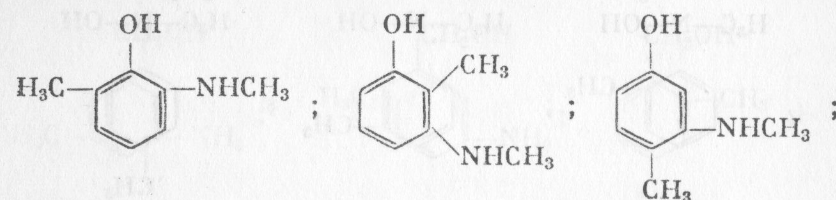
OC2H5
NH2
OC2H5
NH2
și
OC2H5
NH2



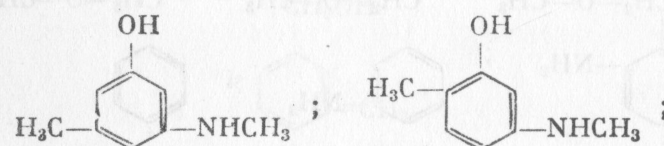
OCH3
NHCH3
OCH3
NHCH3
și
OCH3
NHCH3



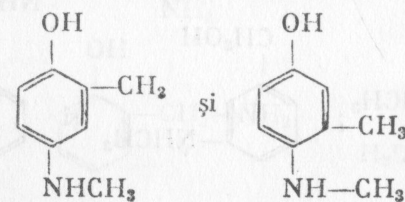
OH
NH—CH3
CH3
OH
NHCH3
CH3
OH
NHCH3
H3C



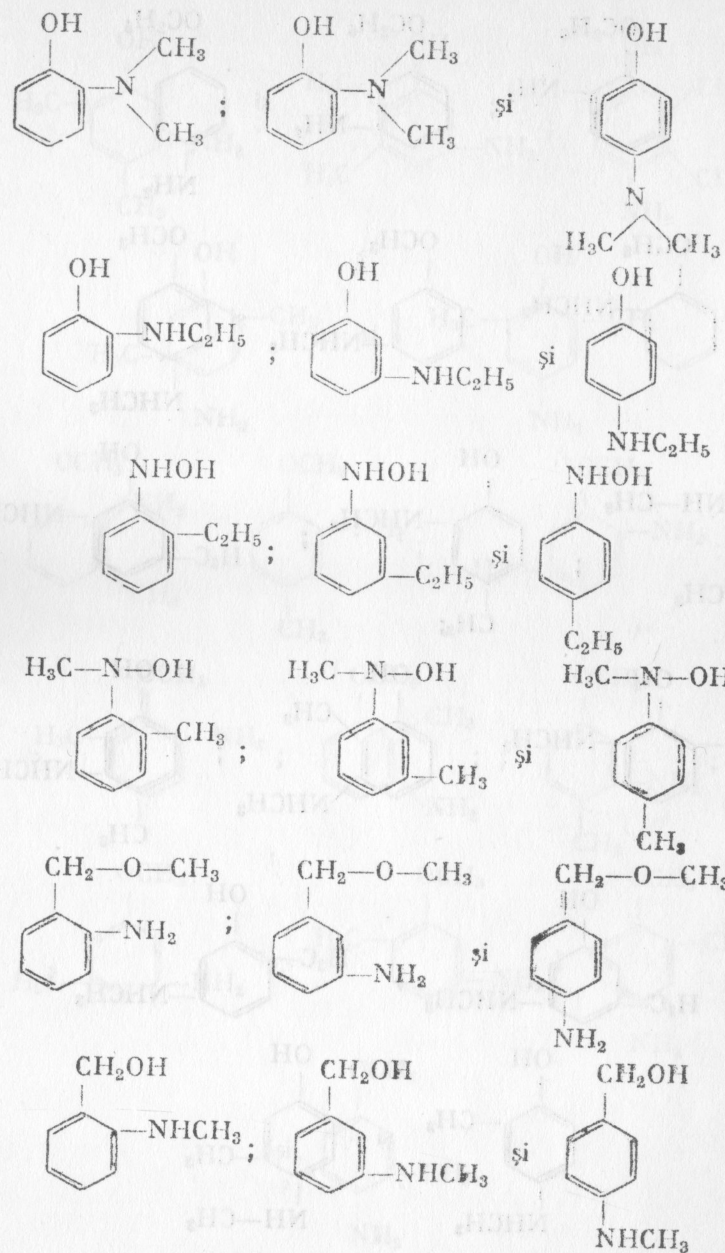
OH
H3C
NHCH3
OH
CH3
NHCH3
OH
NHCH3
CH3

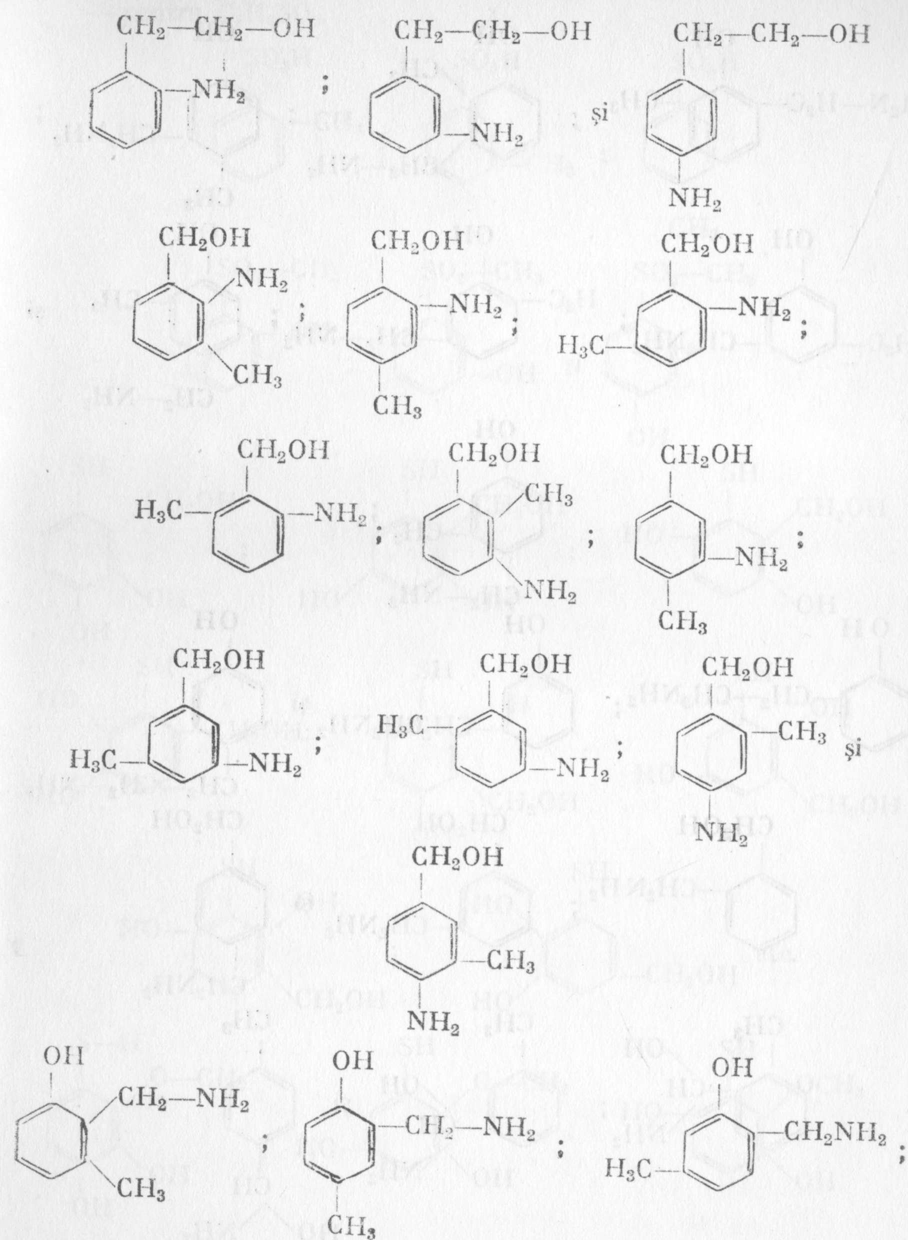


OH
H3C
NHCH3
OH
H3C
NHCH3

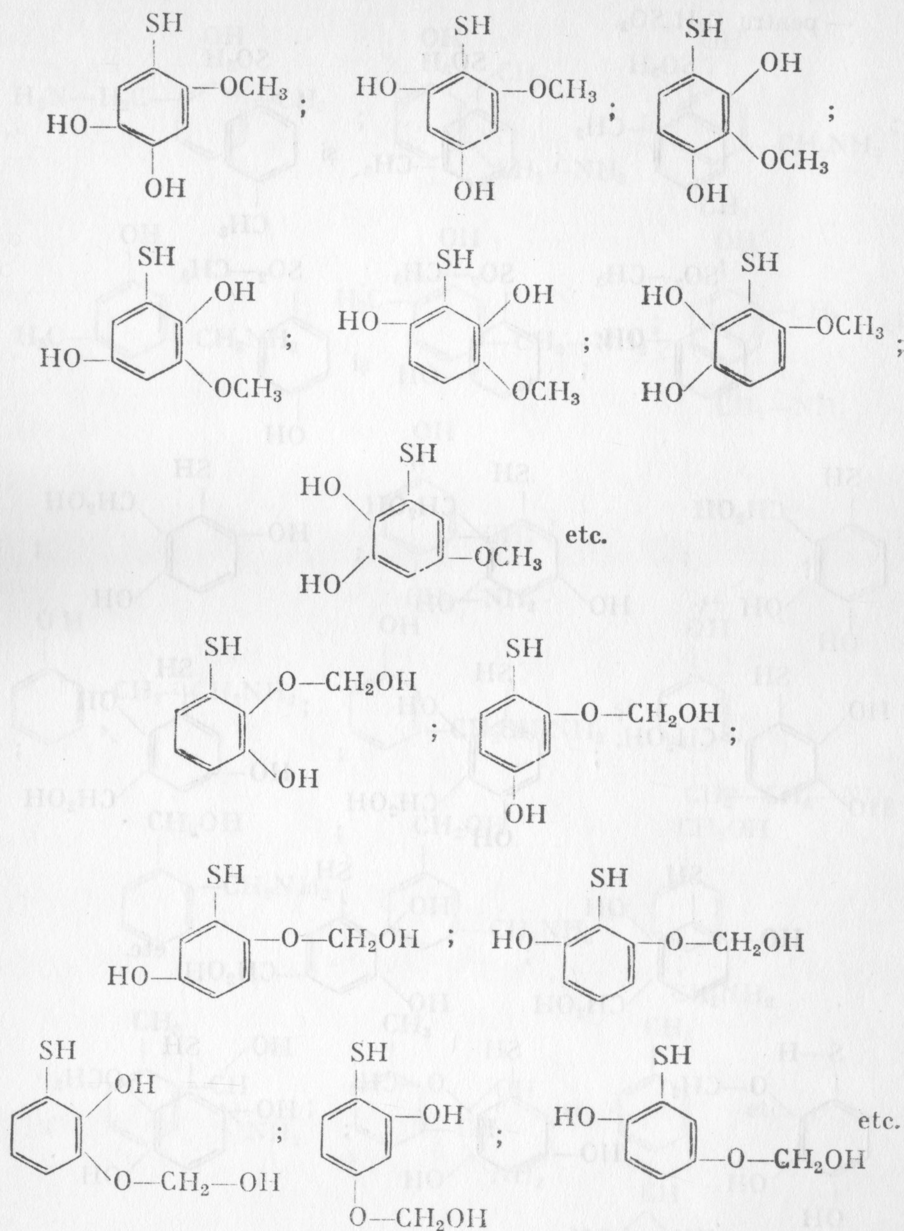


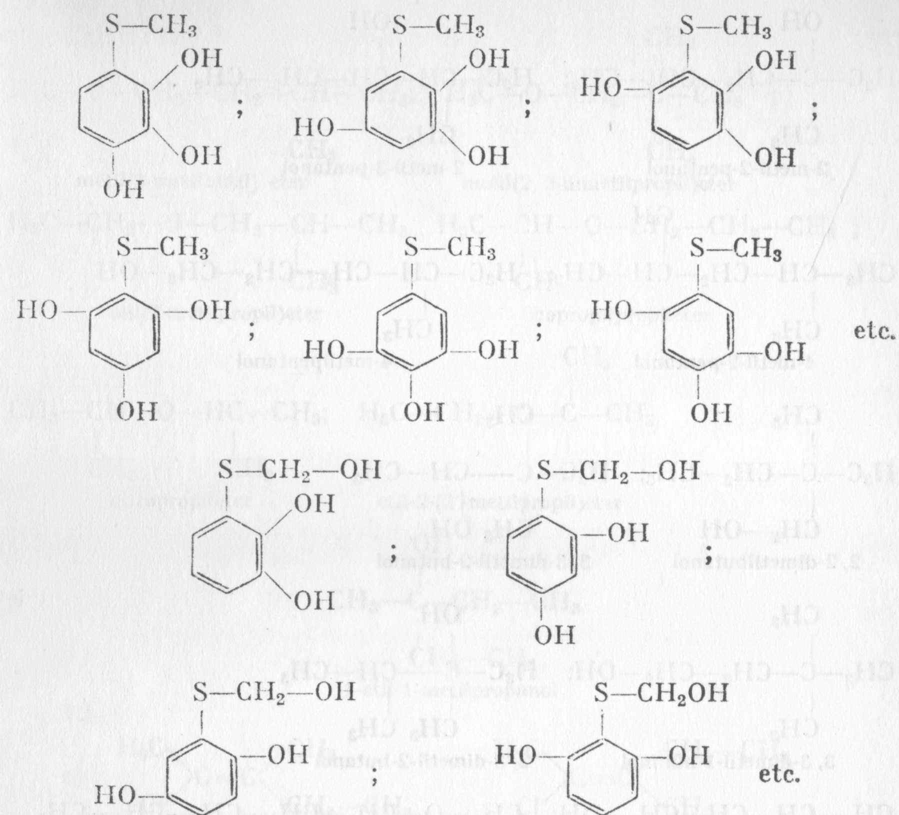
OH
CH3
NHCH3
și
OH
CH3
NH—CH3


OH
CH3
N
CH3
;
OH
N
CH3
CH3
și
OH
N
H3C
CH3
OH
NHC2H5
;
OH
NHC2H5
și
OH
NHC2H5
NHOH
C2H5
;
NHOH
C2H5
și
NHOH
C2H5
H3C—N—OH
CH3
;
H3C—N—OH
CH3
și
H3C—N—OH
CH3
CH2—O—CH3
NH2
;
CH2—O—CH3
NH2
și
CH2—O—CH3
NH2
CH2OH
NHCH3
;
CH2OH
NHCH3
și
CH2OH
NHCH3


CH2—CH2—OH
NH2
;
CH2—CH2—OH
NH2
;
și
CH2—CH2—OH
NH2
CH2OH
NH2
CH3
;
CH2OH
NH2
CH3
;
CH2OH
H3C
NH2
;
CH2OH
H3C
NH2
;
CH2OH
CH3
NH2
;
CH2OH
NH2
CH3
;
CH2OH
H3C
NH2
;
CH2OH
H3C
NH2
;
CH2OH
CH3
și
NH2
CH2OH
CH3
NH2
OH
CH2—NH2
CH3
;
OH
CH2—NH2
CH3
;
OH
CH2NH2
H3C
;

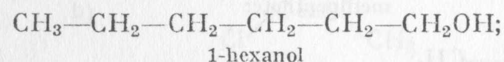
— pentru $C_7H_8SO_3$.



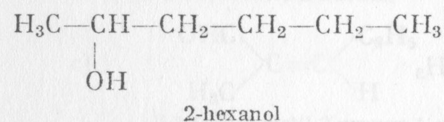


11. Izomerii formulei moleculare $C_6H_{14}O$ au următoarele formule de structură:

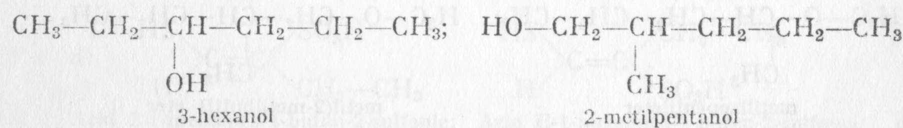
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2OH$;
1-hexanol



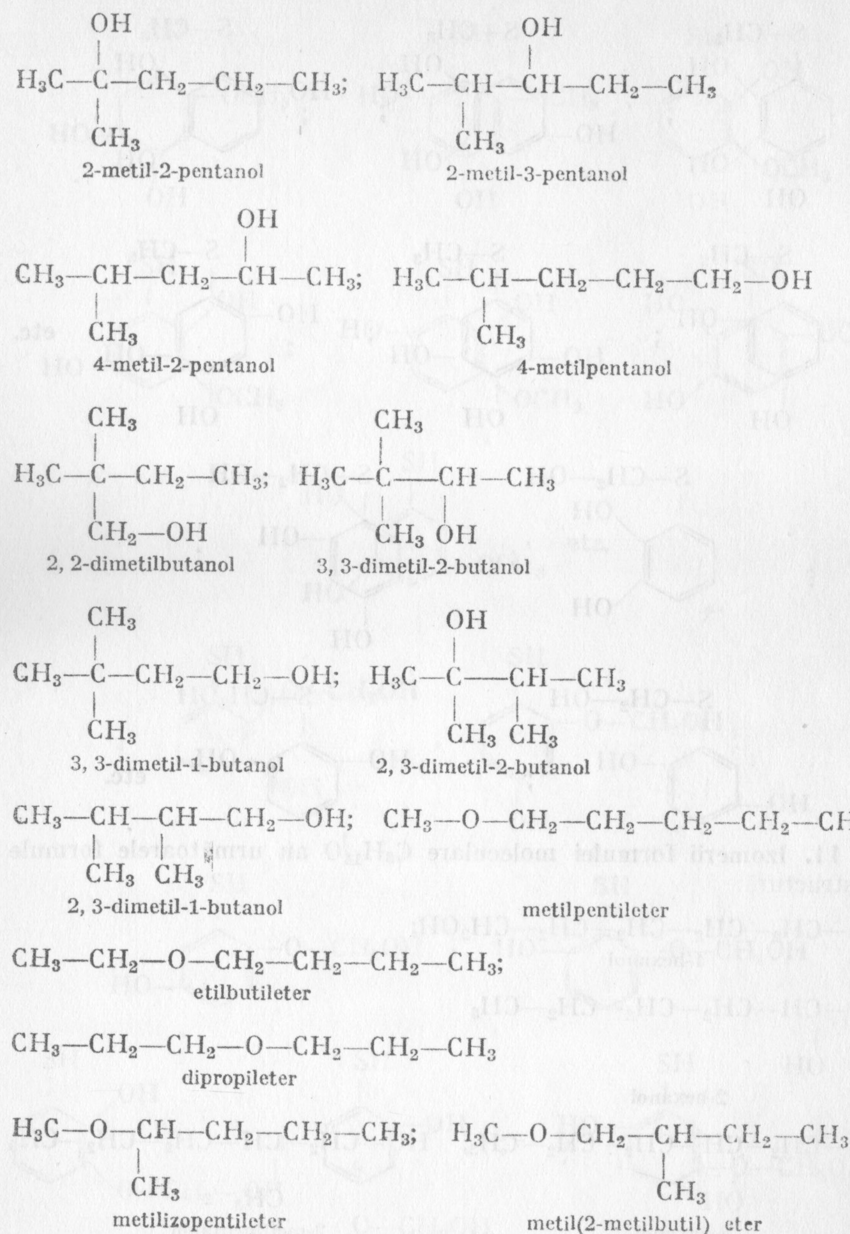
2-hexanol

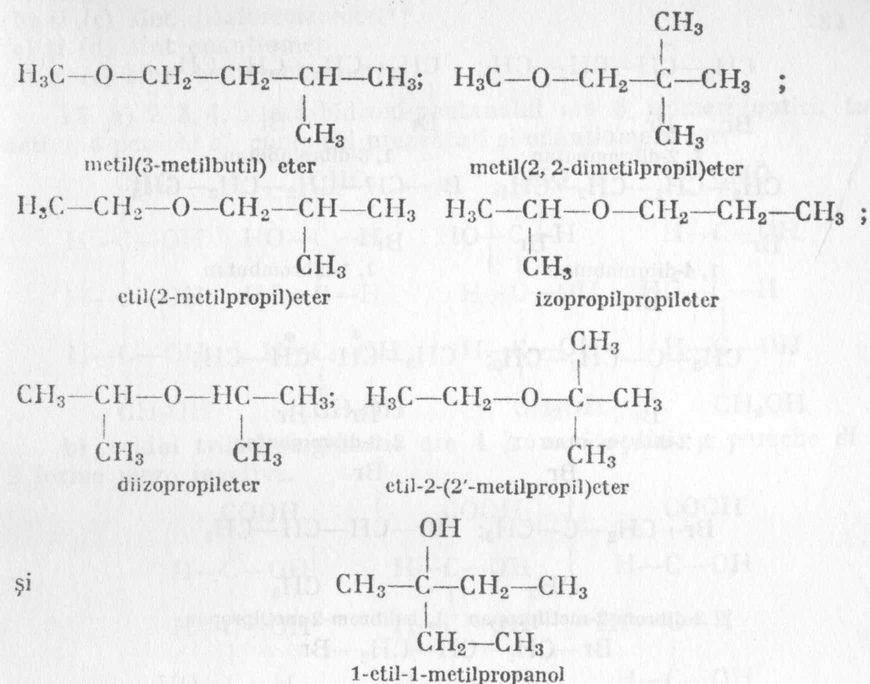


3-hexanol

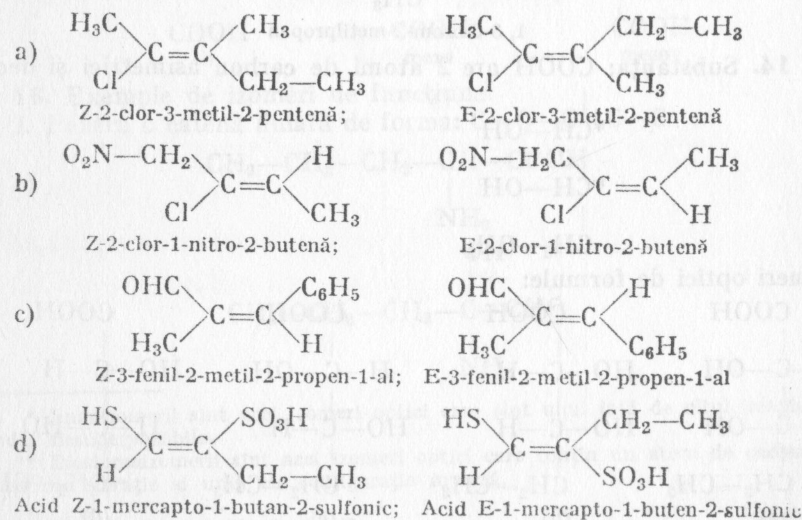


2-metilpentanol

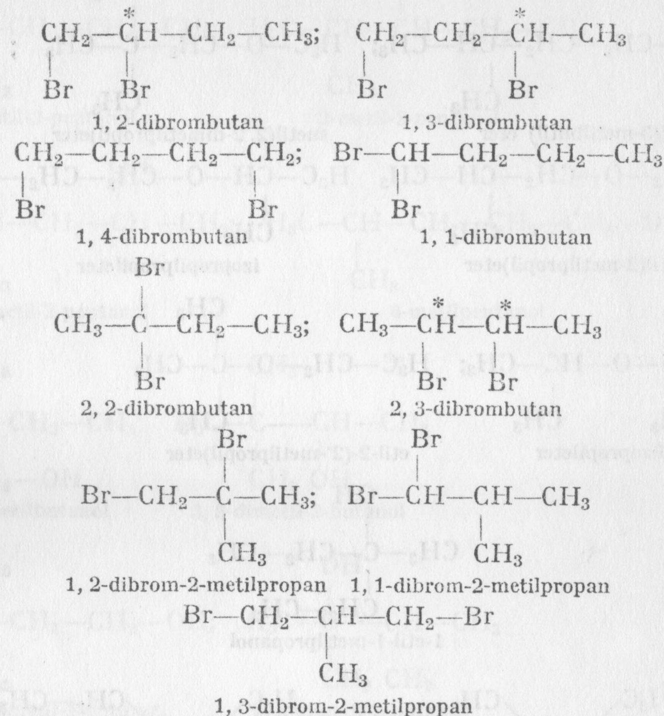

2-metil-2-pentanol
2-metil-3-pentanol
4-metil-2-pentanol
4-metilpentanol
2, 2-dimetilbutanol
3, 3-dimetil-2-butanol
3, 3-dimetil-1-butanol
2, 3-dimetil-2-butanol
2, 3-dimetil-1-butanol
metilpentileter
etilbutileter
dipropileter
metilizopentileter
metil(2-metilbutil) eter


metil(3-metilbutil) eter
metil(2, 2-dimetilpropil)eter
etil(2-metilpropil)eter
izopropilpropileter
diizopropileter
etil-2-(2'-metilpropil)eter
și
1-etil-1-metilpropanol

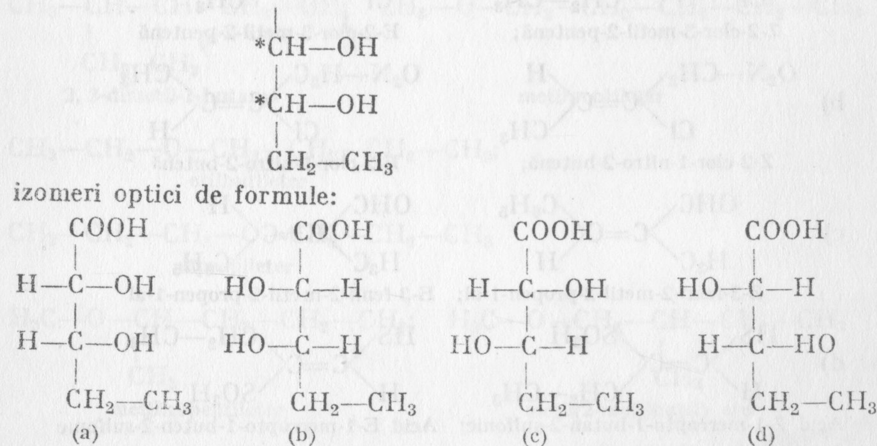
12.


a)
Z-2-clor-3-metil-2-pentenă;
E-2-clor-3-metil-2-pentenă
b)
Z-2-clor-1-nitro-2-butenă;
E-2-clor-1-nitro-2-butenă
c)
Z-3-fenil-2-metil-2-propen-1-al;
E-3-fenil-2-metil-2-propen-1-al
d)
Acid Z-1-mercapto-1-butan-2-sulfonic;
Acid E-1-mercapto-1-buten-2-sulfonic

13.

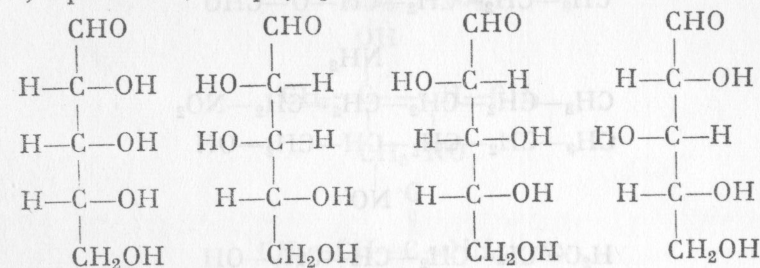


14. Substanța: COOH—*CH—OH—*CH—OH—CH₂—CH₃ are 2 atomi de carbon asimetrici și deci 4 izomeri optici de formule:

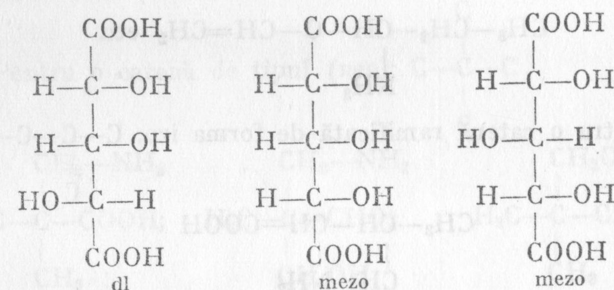


(a) și (b) sînt enantiomeri*
(b) și (c) sînt diastereoizomeri**
(c) și (d) sînt enantiomeri
(a) și (c) sînt diastereoizomeri

15. a) 2, 3, 4, 5-tetrahidroxi-pentanalul are 8 izomeri optici, toți activi, 4 perechi *dl*, compușii prezentați și enantiomerii lor:

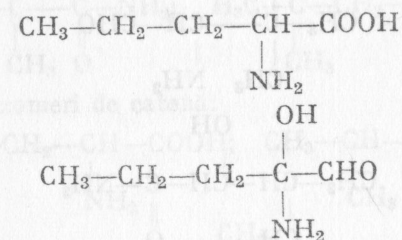


b) Acidul trihidroxiglutaric are 4 izomeri optici: o pereche *dl* și 2 forme mezo inactive.



16. Exemple de izomeri de funcțiune:

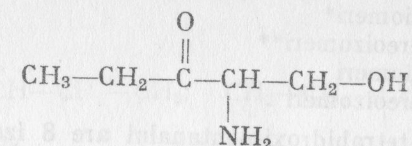
I. Pentru o catenă liniară de forma: C—C—C—C—C

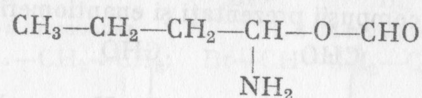


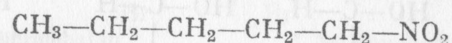
---

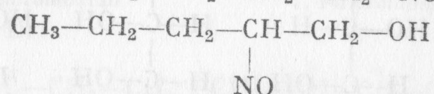
* Enantiomerii sînt acei izomeri optici care sînt unul față de altul imagini în oglindă, nesuperpozabile.

** Diastereoizomerii sînt acei izomeri optici care conțin un atom de carbon cu aceeași configurație și unul cu configurație inversă.

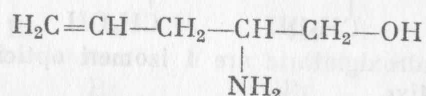


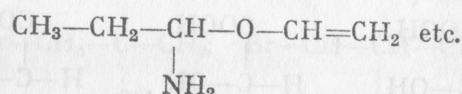




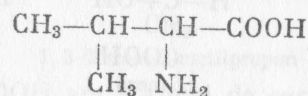


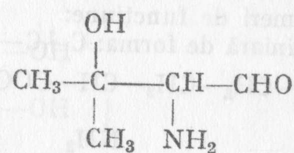
sau:

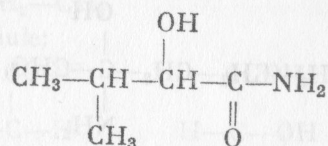


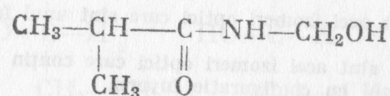


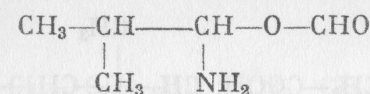
II. Pentru o catenă ramificată de forma izo: C—C—C—C (cu C ramificat)

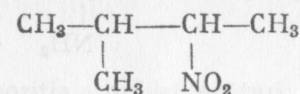


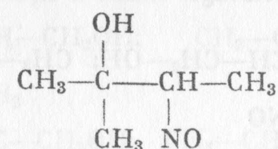


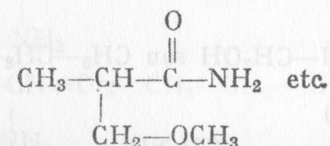




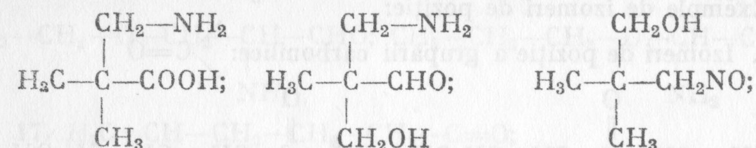


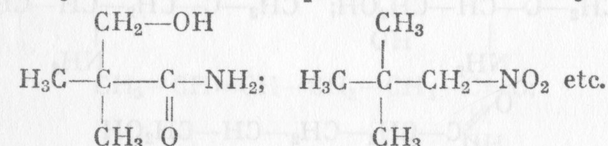




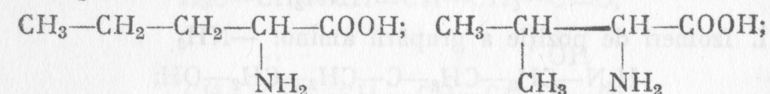


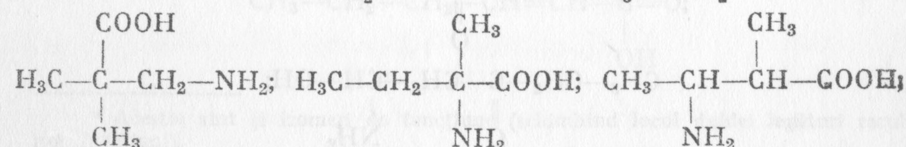
III. Pentru o catenă de tipul (neo): C—C—C (cu doi C ramificați)

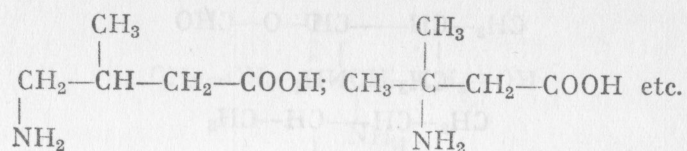




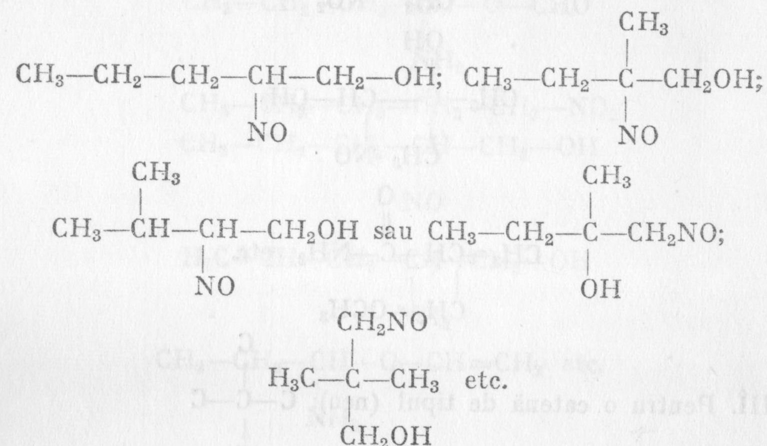
Exemple de izomeri de catenă:





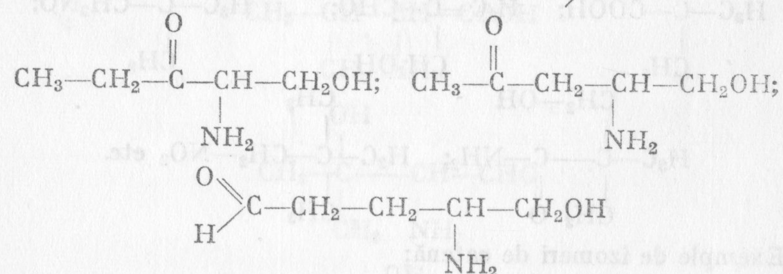


sau:

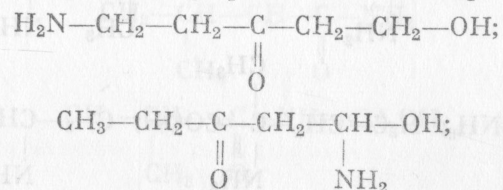


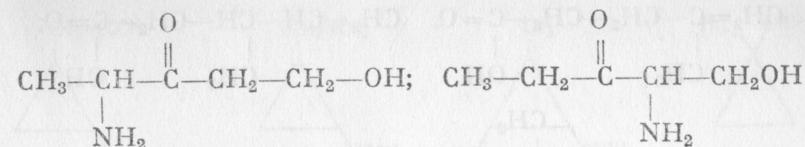
Exemple de izomeri de poziţie:

I. Izomeri de poziţie a grupării carbonilice: >C=O

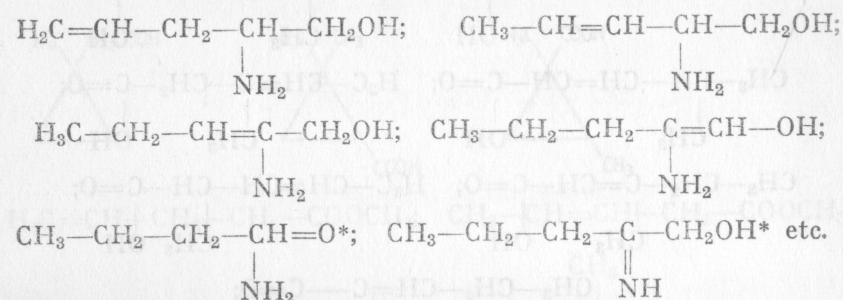


II. Izomeri de poziţie a grupării amino: —NH2

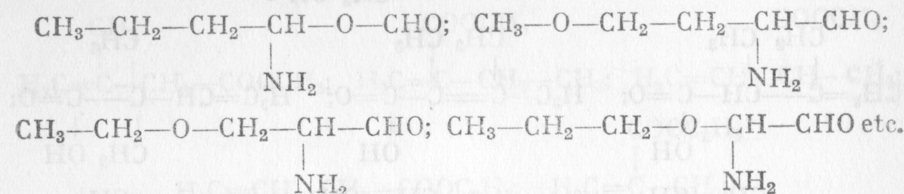


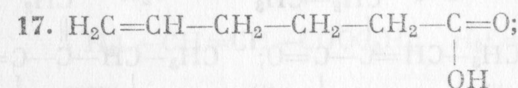


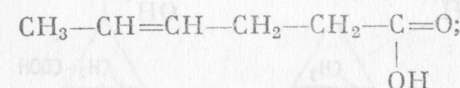
III. Izomeri de poziţie a dublei legături:

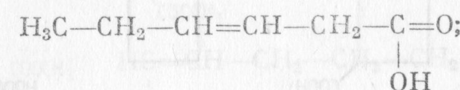


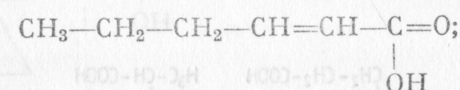
IV. Izomeri de poziţie a grupării eterice: —O—



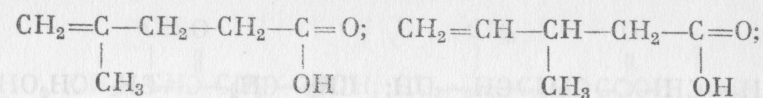


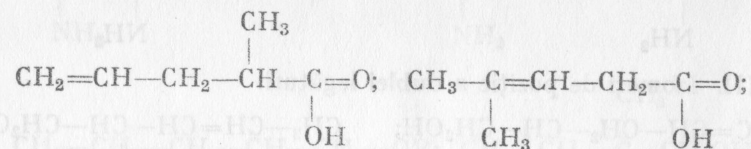


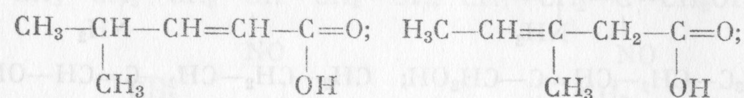


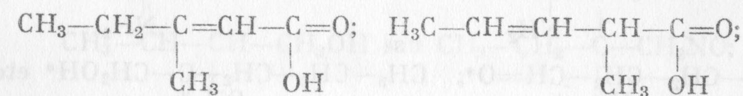


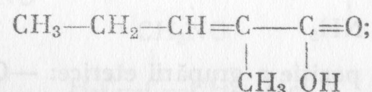
* Aceştia sînt şi izomeri de funcţiune (schimbînd locul dublei legături rezultă noi funcţiuni).

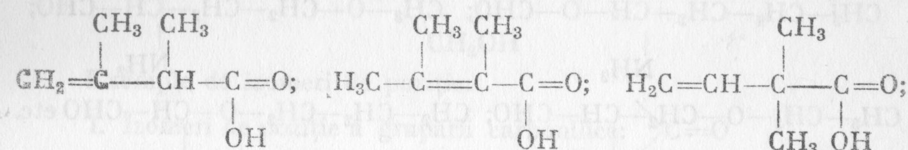

$CH_2{=}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{=}O$; $CH_2{=}CH{-}CH{-}CH_2{-}C{=}O$;
CH_3 OH CH_3 OH

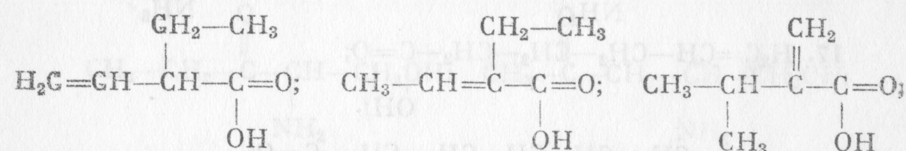

CH_3
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{-}C{=}O$; $CH_3{-}C{=}CH{-}CH_2{-}C{=}O$;
OH CH_3 OH

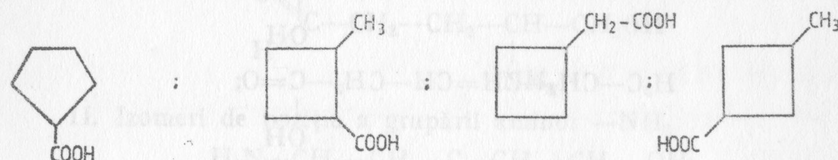

$CH_3{-}CH{-}CH{=}CH{-}C{=}O$; $H_3C{-}CH{=}C{-}CH_2{-}C{=}O$;
CH_3 OH CH_3 OH

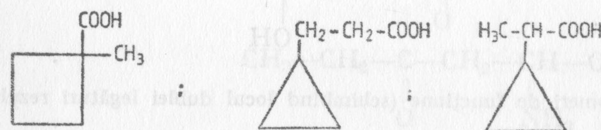

$CH_3{-}CH_2{-}C{=}CH{-}C{=}O$; $H_3C{-}CH{=}CH{-}CH{-}C{=}O$;
CH_3 OH CH_3 OH

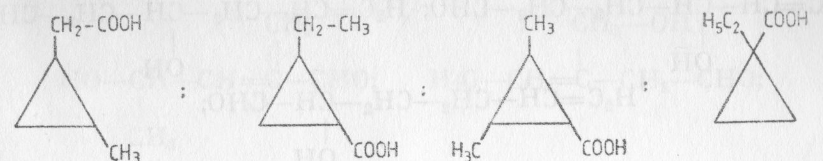

$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}C{-}C{=}O$;
CH_3 OH

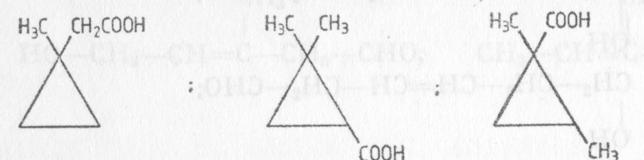

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3
$CH_2{=}C{-}CH{-}C{=}O$; $H_3C{-}C{=}C{-}C{=}O$; $H_2C{=}CH{-}C{-}C{=}O$;
OH OH CH_3 OH

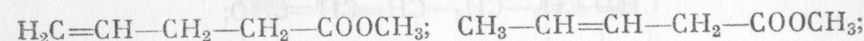

$CH_2{-}CH_3$ $CH_2{-}CH_3$ CH_2
$H_2C{=}CH{-}CH{-}C{=}O$; $CH_3{-}CH{=}C{-}C{=}O$; $CH_3{-}CH{-}C{-}C{=}O$;
OH OH CH_3 OH

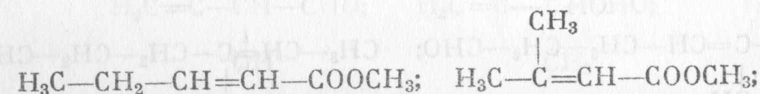

COOH
CH3
COOH
CH2-COOH
HOOC
CH3

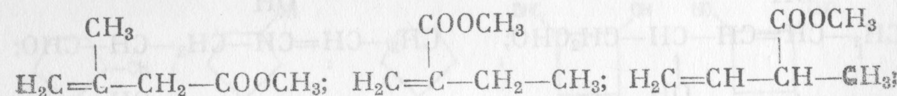

COOH
CH3
CH2-CH2-COOH
H3C-CH-COOH

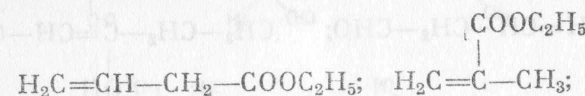

CH2-COOH
CH3
CH2-CH3
COOH
CH3
H3C
COOH
H5C2
COOH

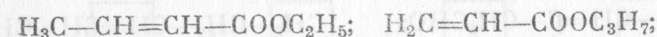

H3C
CH2COOH
H3C
CH3
COOH
H3C
COOH
CH3

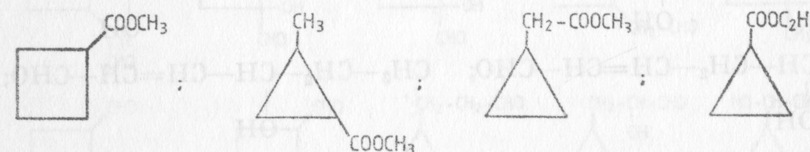

$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOCH_3$; $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}COOCH_3$;

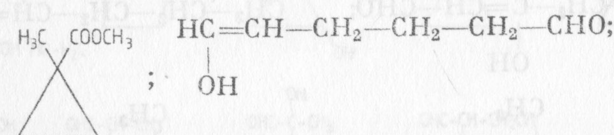

CH_3
$H_3C{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}COOCH_3$; $H_3C{-}C{=}CH{-}COOCH_3$;

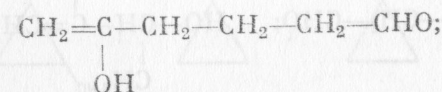

CH_3 $COOCH_3$ $COOCH_3$
$H_2C{=}C{-}CH_2{-}COOCH_3$; $H_2C{=}C{-}CH_2{-}CH_3$; $H_2C{=}CH{-}CH{-}CH_3$;

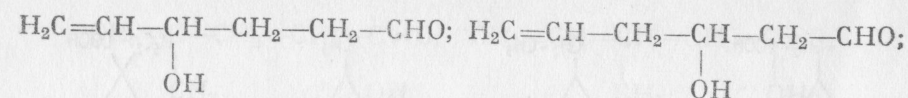
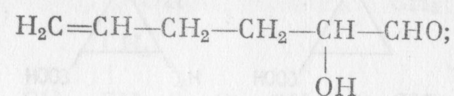
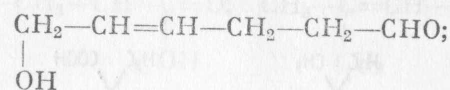
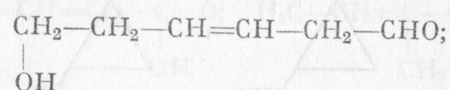
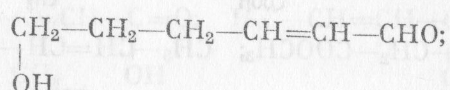
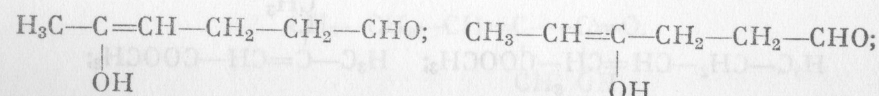
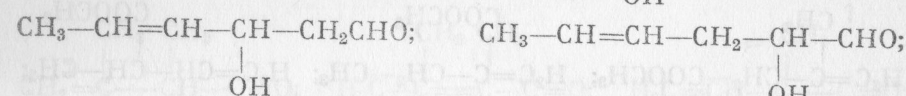
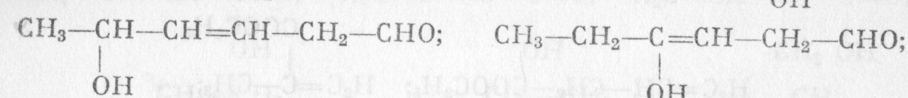
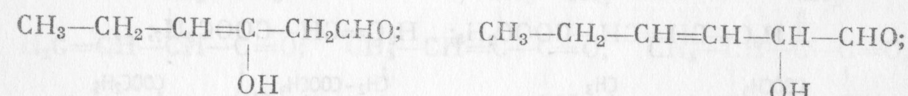
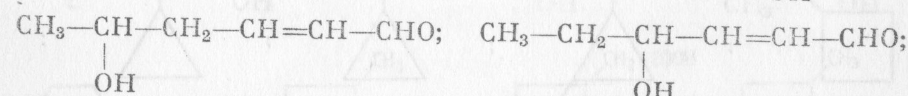
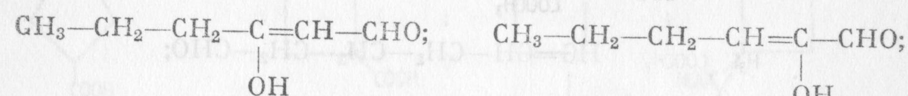
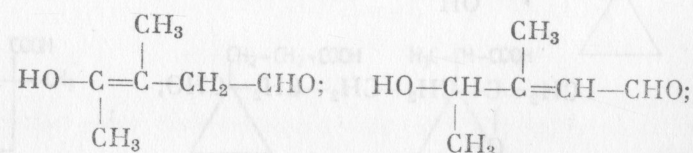
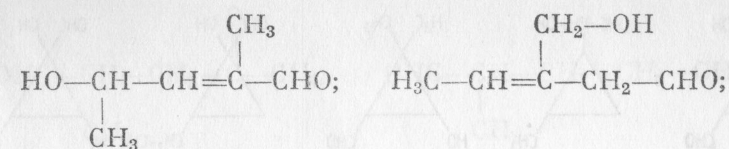
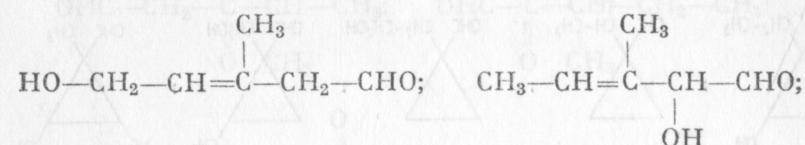
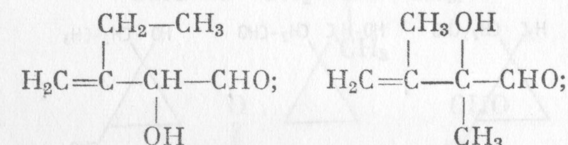
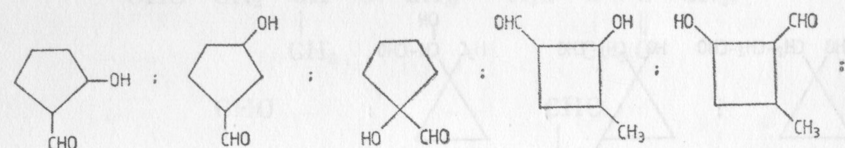
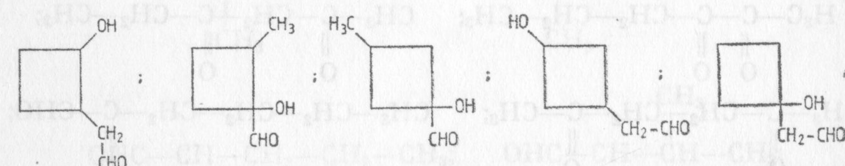
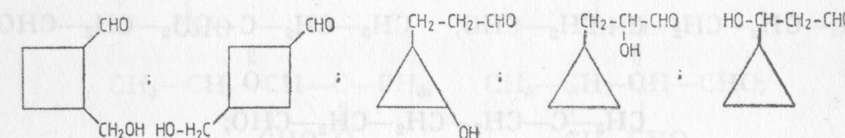
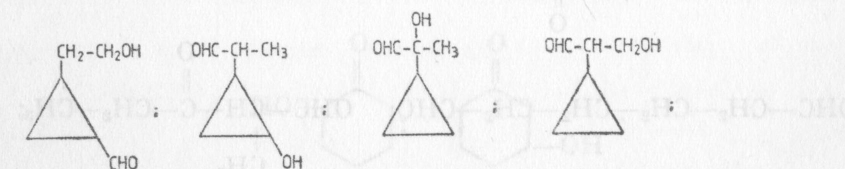

$COOC_2H_5$
$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}COOC_2H_5$; $H_2C{=}C{-}CH_3$;

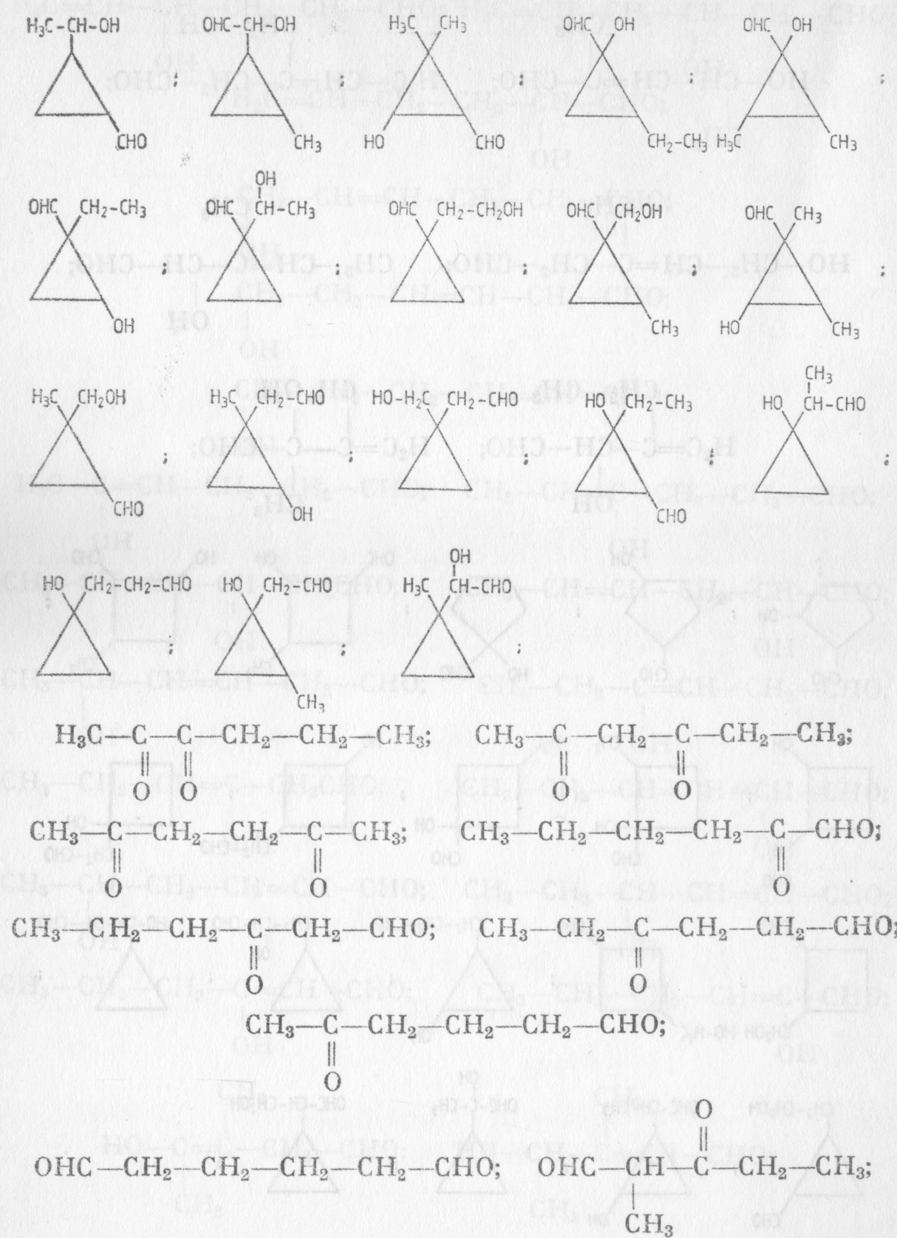

$H_3C{-}CH{=}CH{-}COOC_2H_5$; $H_2C{=}CH{-}COOC_3H_7$;

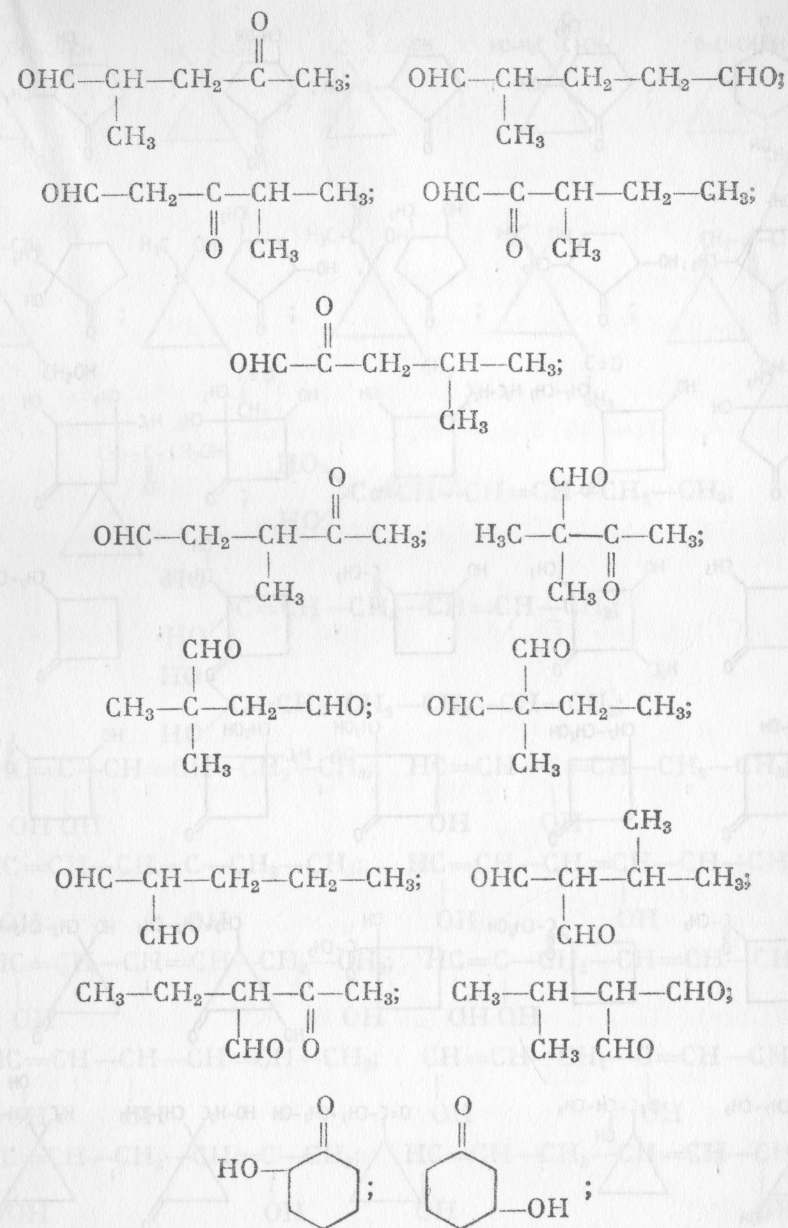

COOCH3
CH3
COOCH3
CH2-COOCH3
COOC2H5


H3C
COOCH3
$HC{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$;
OH


$CH_2{=}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$;
OH





$(HO)_2C=CH-CH=CH-CH_2-CH_3;$

$(HO)_2C=CH-CH_2-CH=CH-CH_3;$

$(HO)_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2;$

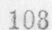
$HC(OH)=C(OH)-CH=CH-CH_2-CH_3;$ $HC(OH)=CH-C(OH)=CH-CH_2-CH_3;$

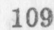
$HC(OH)=CH-CH=C(OH)-CH_2-CH_3;$ $HC(OH)=CH-CH=CH-CH(OH)-CH_3;$

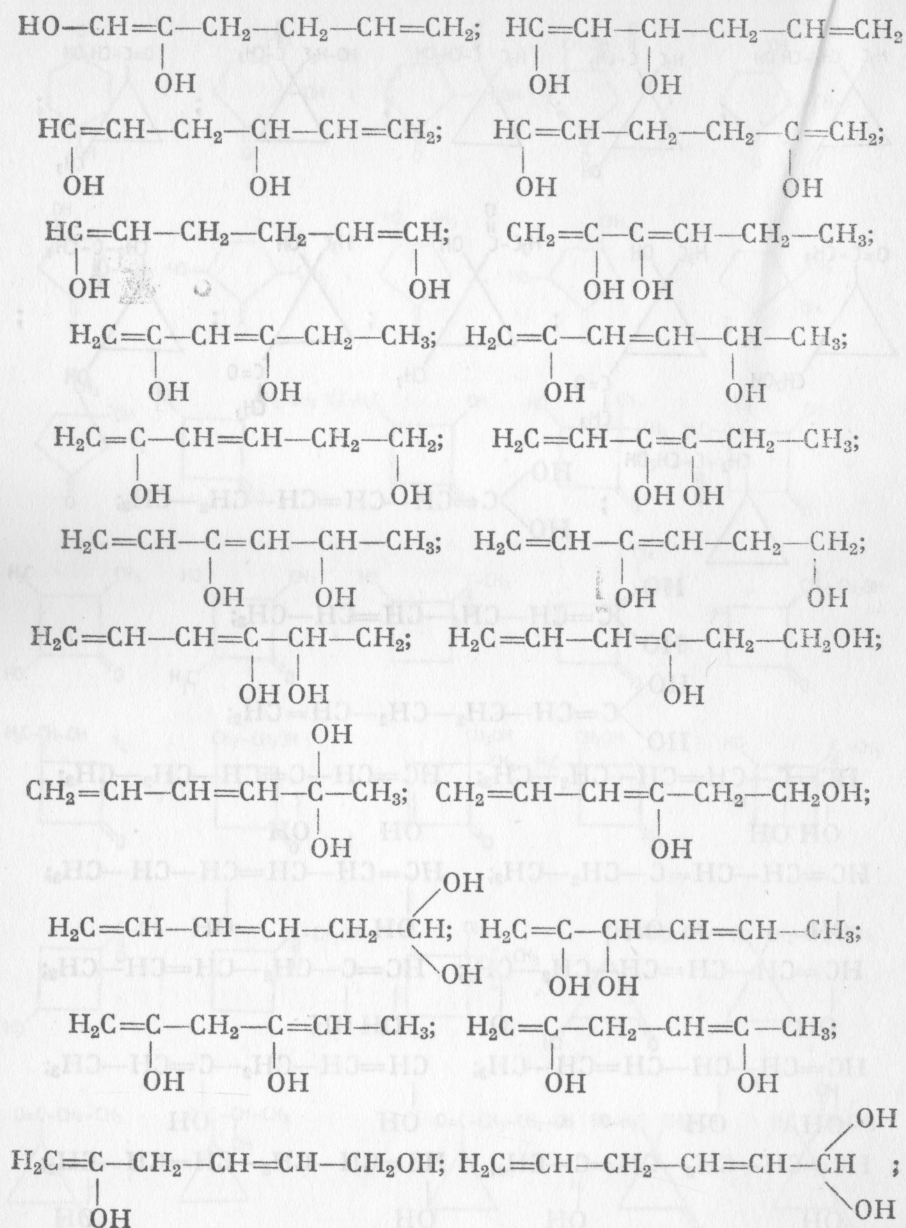
$HC(OH)=CH-CH=CH-CH_2-CH_2(OH);$ $HC(OH)=C(OH)-CH_2-CH=CH-CH_3;$

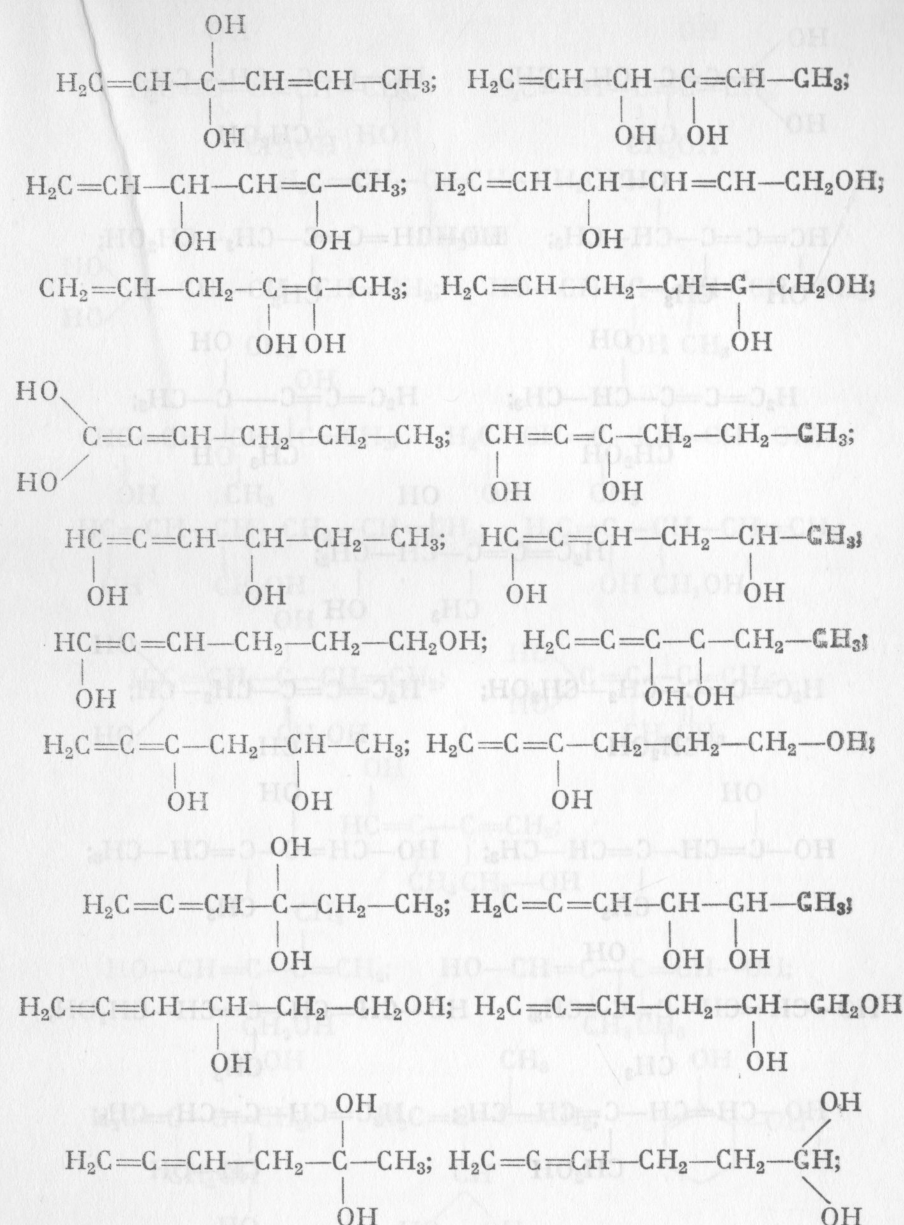
$HC(OH)=CH-CH(OH)-CH=CH-CH_3;$ $CH(OH)=CH-CH_2-C(OH)=CH-CH_3;$

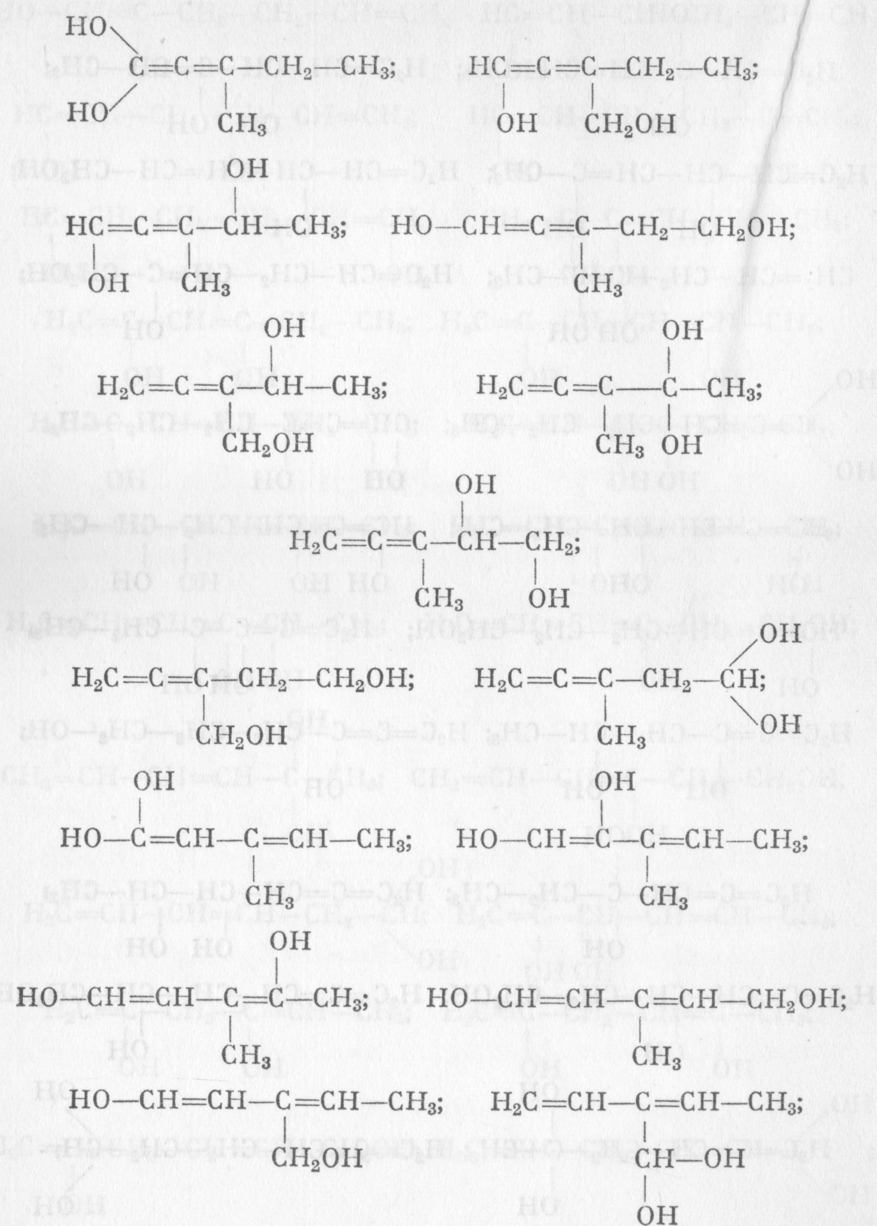
$HC(OH)=CH-CH_2-CH=C(OH)-CH_3;$ $HC(OH)=CH-CH_2-CH=CH-CH_2(OH);$

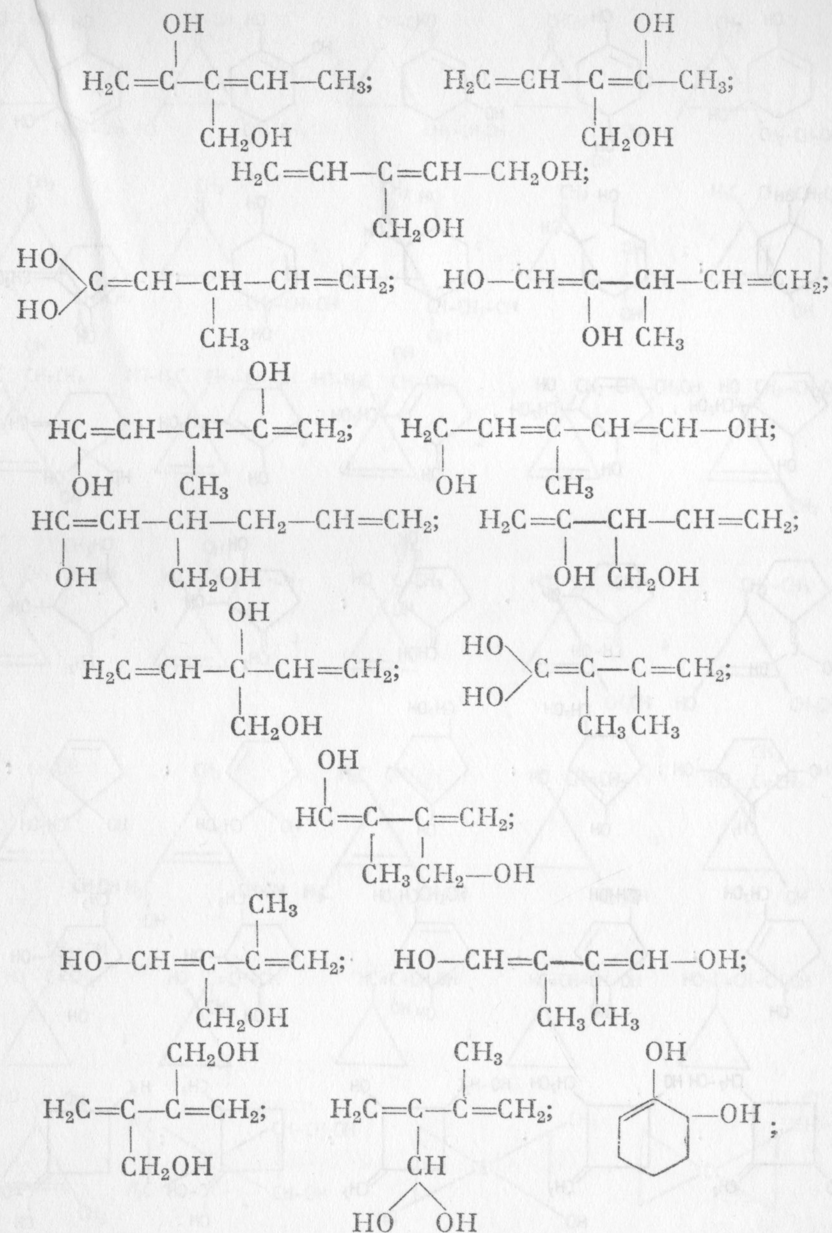


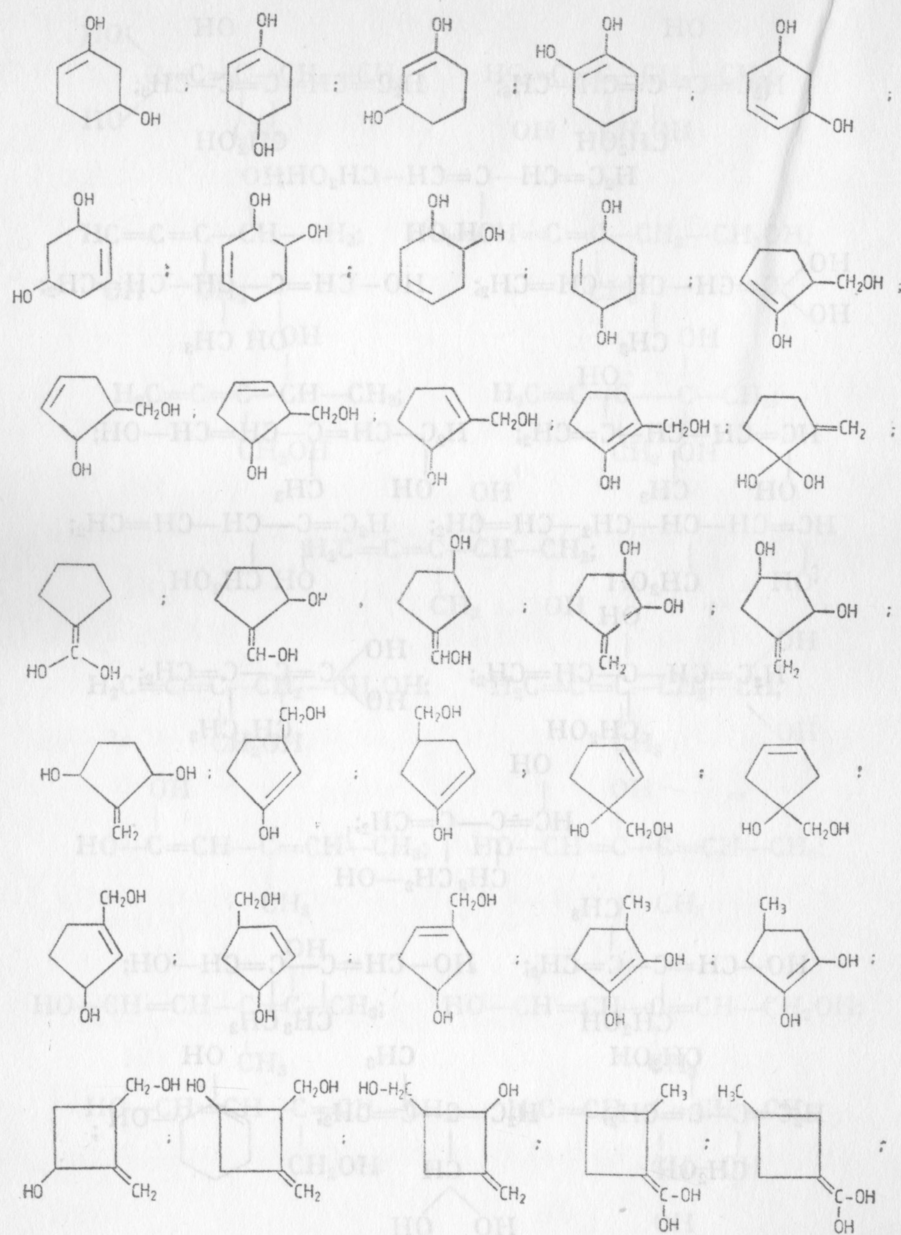


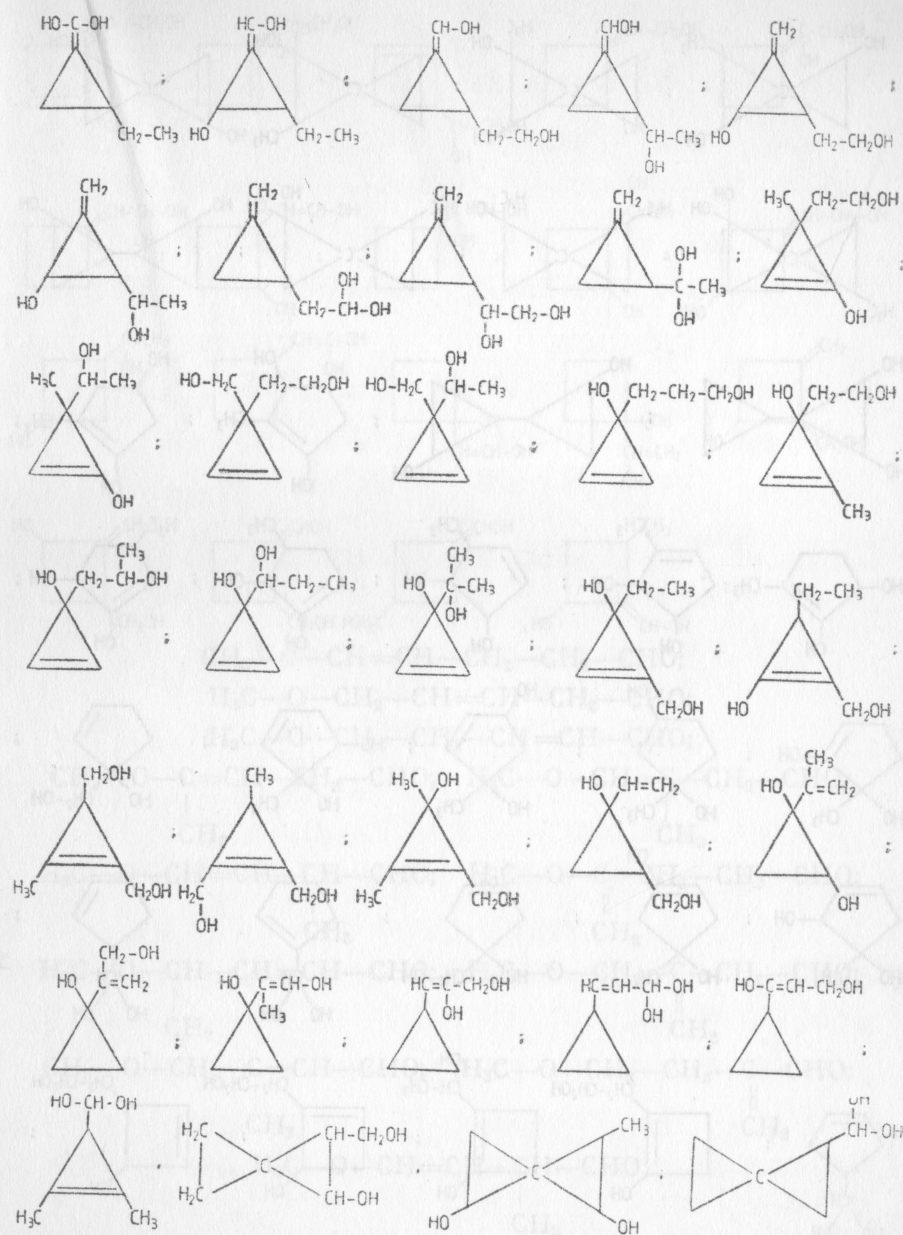


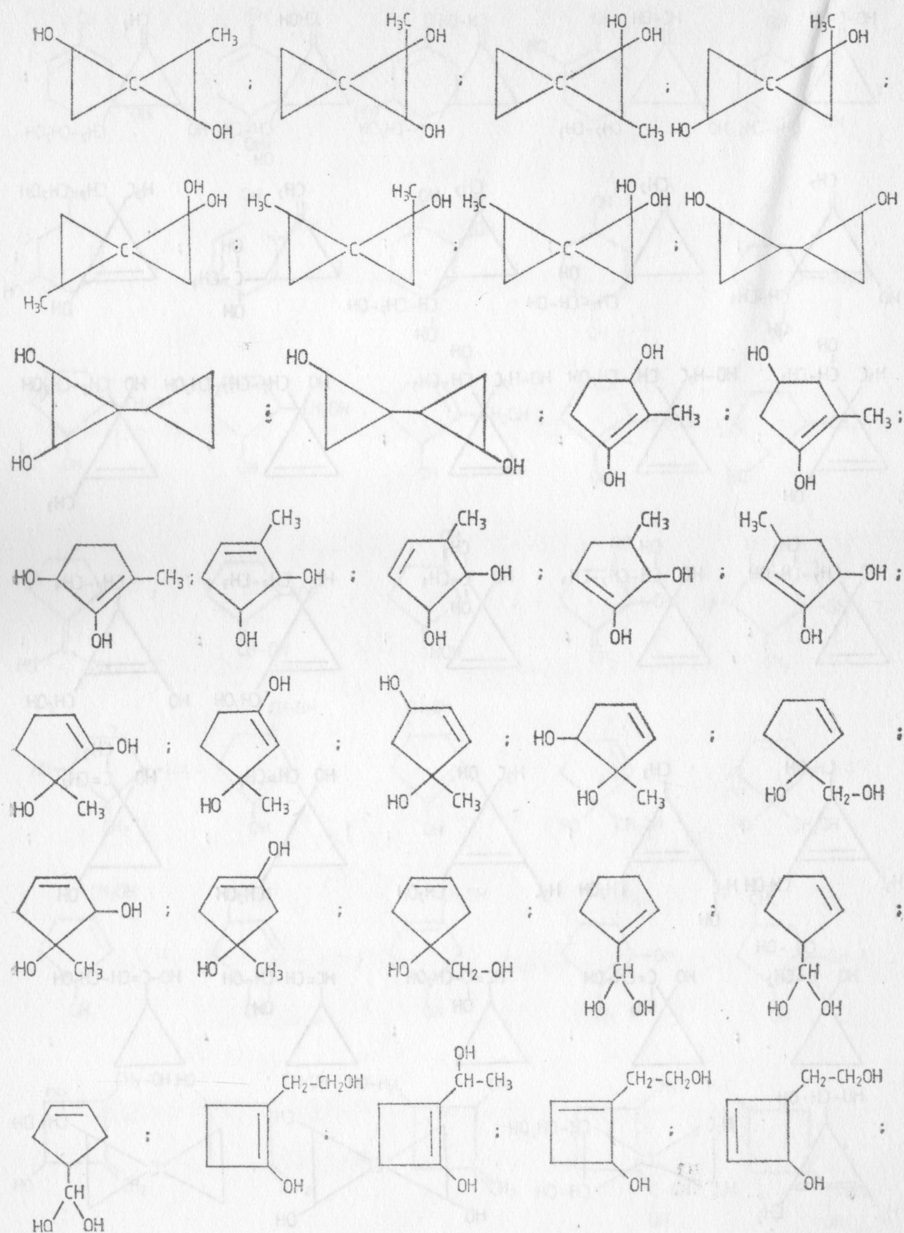


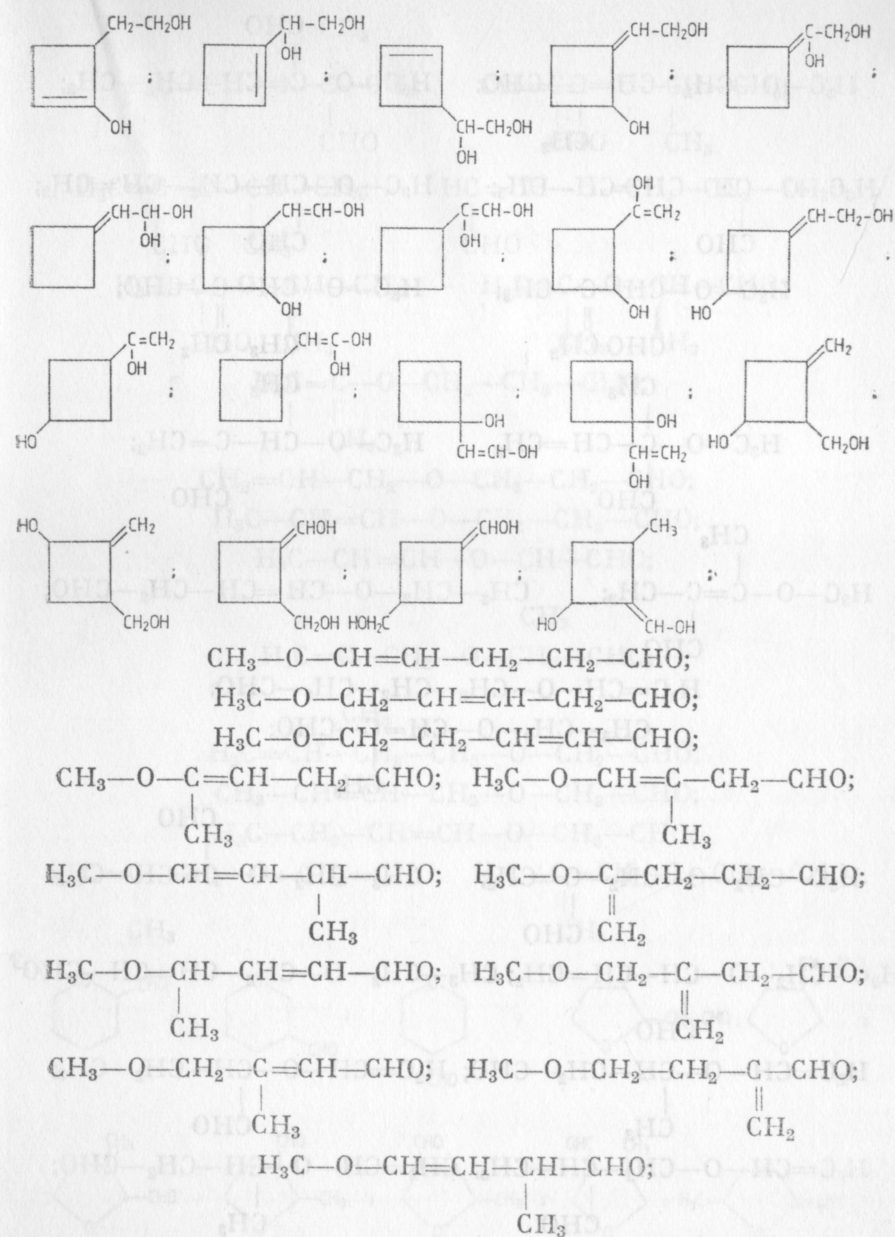

HO
C=C=C–CH2–CH3;
HO CH3
HC=C=C–CH2–CH3;
OH CH2OH
OH
HC=C=C–CH–CH3;
OH CH3
HO–CH=C=C–CH2–CH2OH;
CH3
OH
H2C=C=C–CH–CH3;
CH2OH
OH
H2C=C=C—C–CH3;
CH3 OH
OH
H2C=C=C–CH–CH2;
CH3 OH
H2C=C=C–CH2–CH2OH;
CH2OH
OH
H2C=C=C–CH2–CH;
CH3 OH
OH
HO–C=CH–C=CH–CH3;
CH3
OH
HO–CH=C–C=CH–CH3;
CH3
OH
HO–CH=CH–C=C–CH3;
CH3
HO–CH=CH–C=CH–CH2OH;
CH3
HO–CH=CH–C=CH–CH3;
CH2OH
H2C=CH–C=CH–CH3;
CH–OH
OH


OH
H2C=C–C=CH–CH3;
CH2OH
OH
H2C=CH–C=C–CH3;
CH2OH
H2C=CH–C=CH–CH2OH;
CH2OH
HO
C=CH–CH–CH=CH2;
HO CH3
HO–CH=C–CH–CH=CH2;
OH CH3
OH
HC=CH–CH–C=CH2;
OH CH3
H2C–CH=C–CH=CH–OH;
OH CH3
HC=CH–CH–CH2–CH=CH2;
OH CH2OH
H2C=C–CH–CH=CH2;
OH CH2OH
OH
H2C=CH–C–CH=CH2;
CH2OH
HO
C=C–C=CH2;
HO CH3 CH3
OH
HC=C–C=CH2;
CH3 CH2–OH
CH3
HO–CH=C–C=CH2;
CH2OH
HO–CH=C–C=CH–OH;
CH3 CH3
CH2OH
H2C=C–C=CH2;
CH2OH
CH3
H2C=C–C=CH2;
CH
HO OH
OH
–OH ;









$CH_3—O—CH{=}CH—CH_2—CH_2—CHO;$

$H_3C—O—CH_2—CH{=}CH—CH_2—CHO;$

$H_3C—O—CH_2—CH_2—CH{=}CH—CHO;$

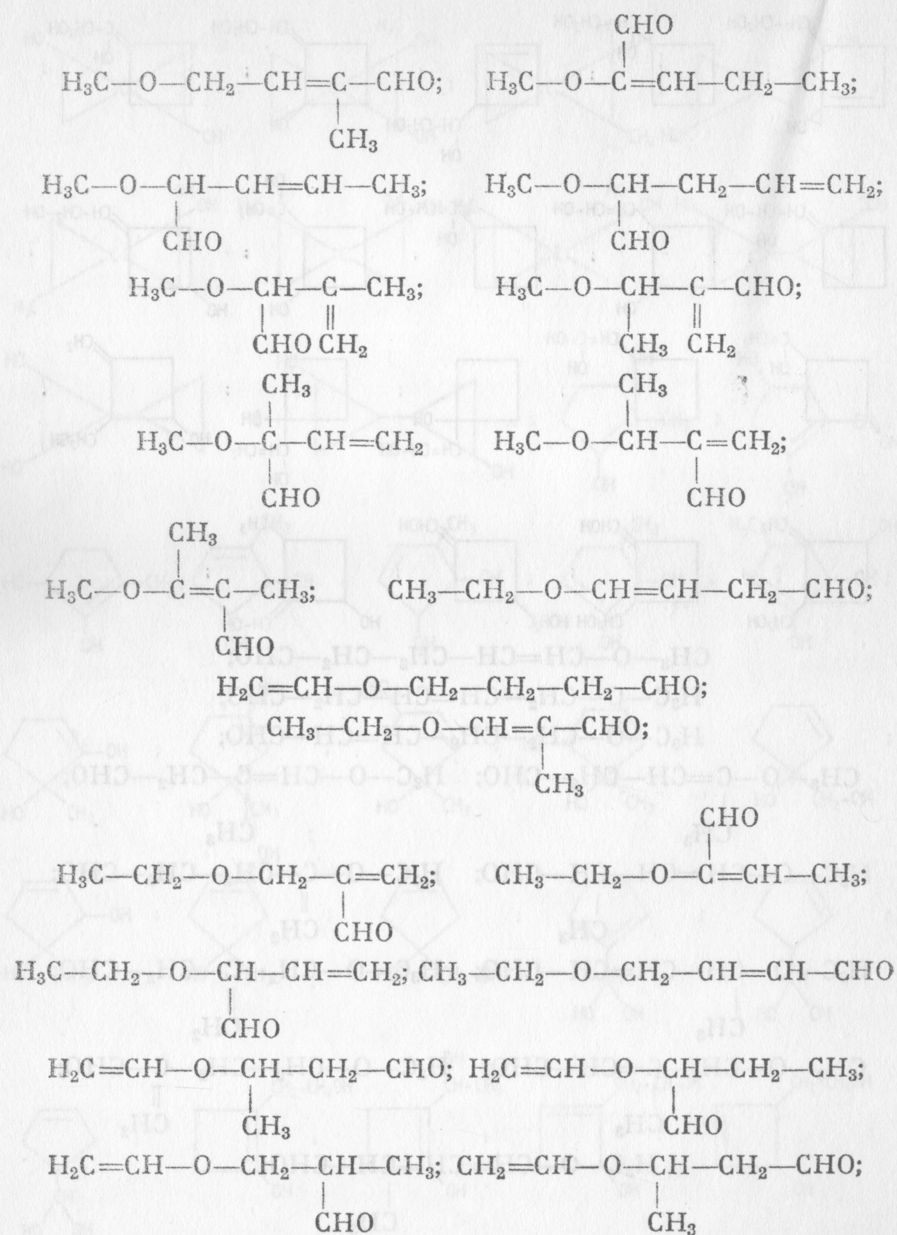
$CH_3—O—C(CH_3){=}CH—CH_2—CHO;$ $H_3C—O—CH{=}C(CH_3)—CH_2—CHO;$

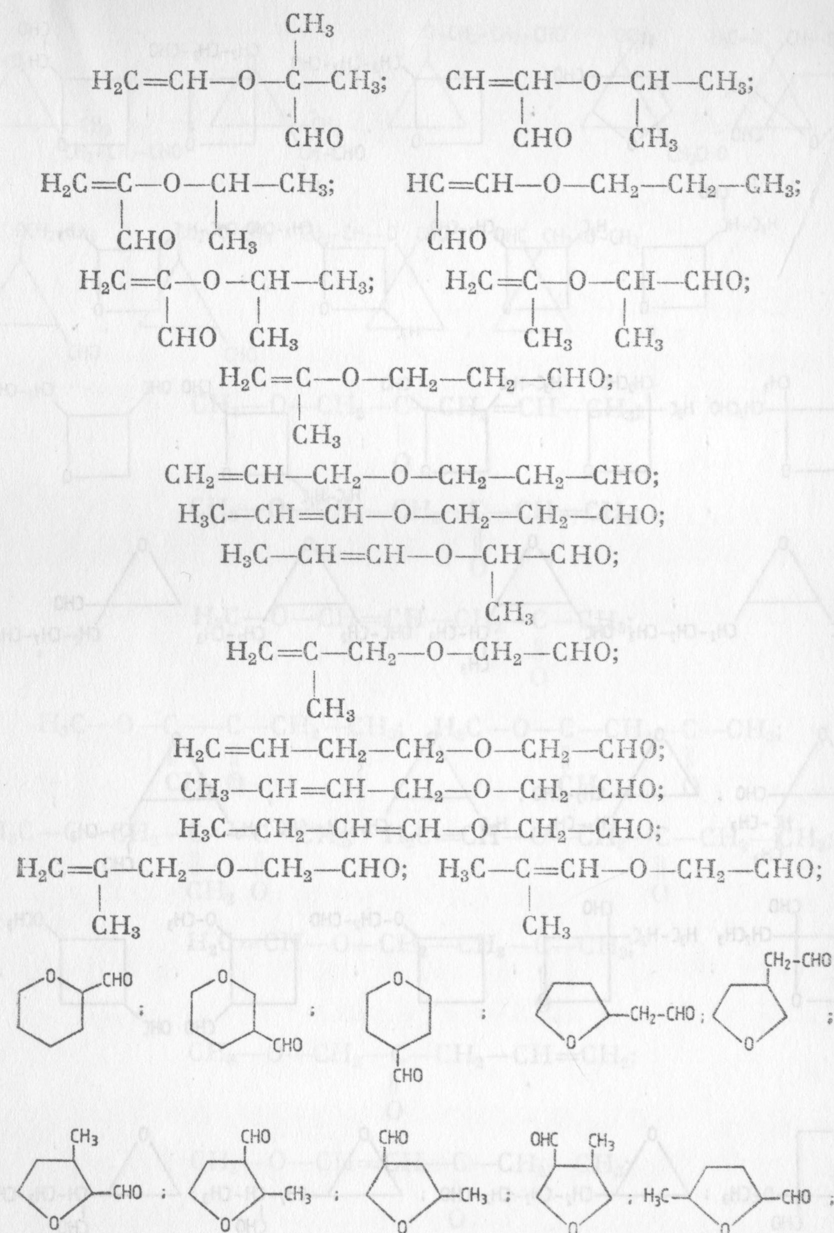
$H_3C—O—CH{=}CH—CH(CH_3)—CHO;$ $H_3C—O—C({=}CH_2)—CH_2—CH_2—CHO;$

$H_3C—O—CH(CH_3)—CH{=}CH—CHO;$ $H_3C—O—CH_2—C({=}CH_2)—CH_2—CHO;$

$CH_3—O—CH_2—C(CH_3){=}CH—CHO;$ $H_3C—O—CH_2—CH_2—C({=}CH_2)—CHO;$

$H_3C—O—CH{=}CH—CH(CH_3)—CHO;$





$CH_3{-}O{-}CH_2{-}C(=O){-}CH_2{=}CH{-}CH_3;$

$CH_3{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}C(=O){-}CH{=}CH_2;$

$H_3C{-}O{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C(=O){-}CH_3;$

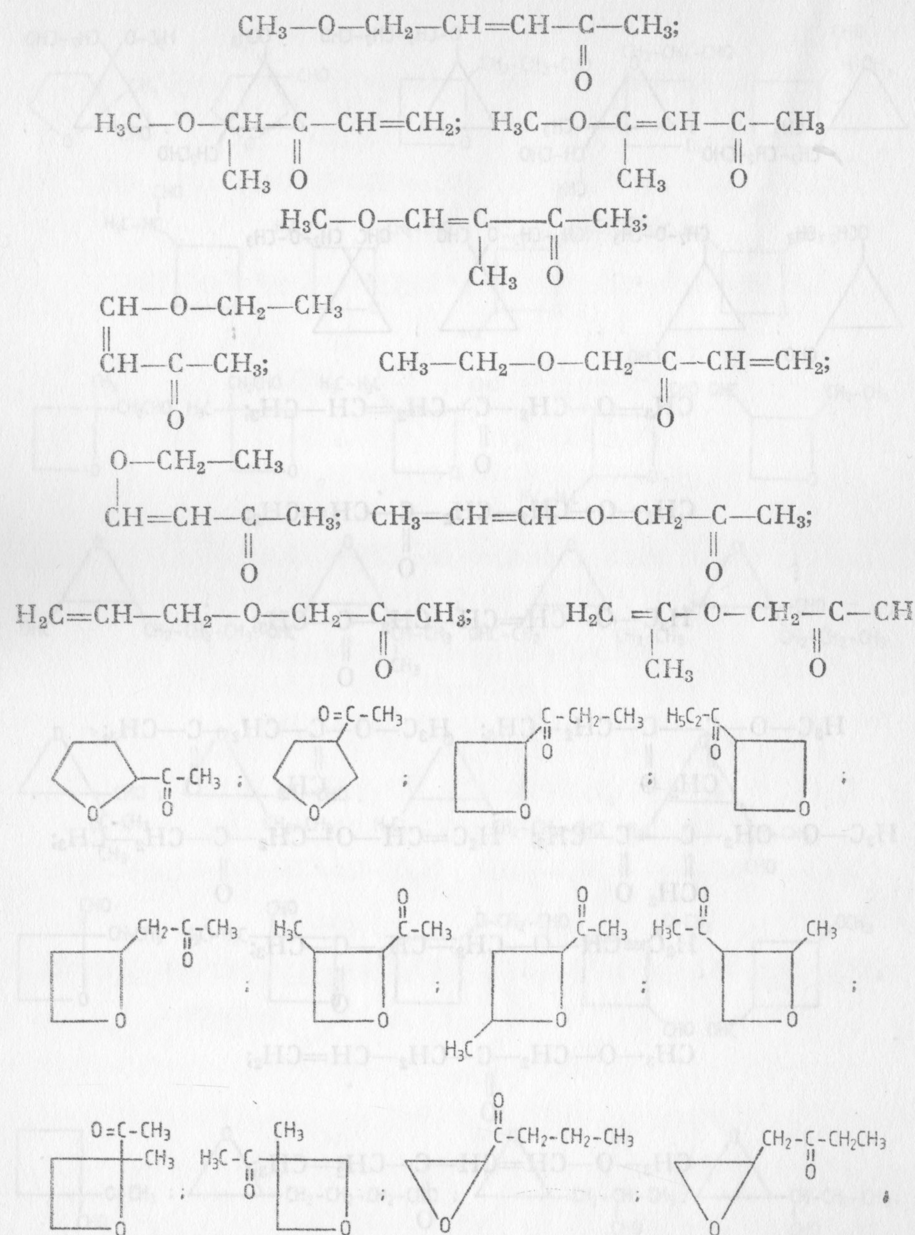
$H_3C{-}O{-}C(=CH_2){-}C(=O){-}CH_2{-}CH_3;$ $H_3C{-}O{-}C(=CH_2){-}CH_2{-}C(=O){-}CH_3;$

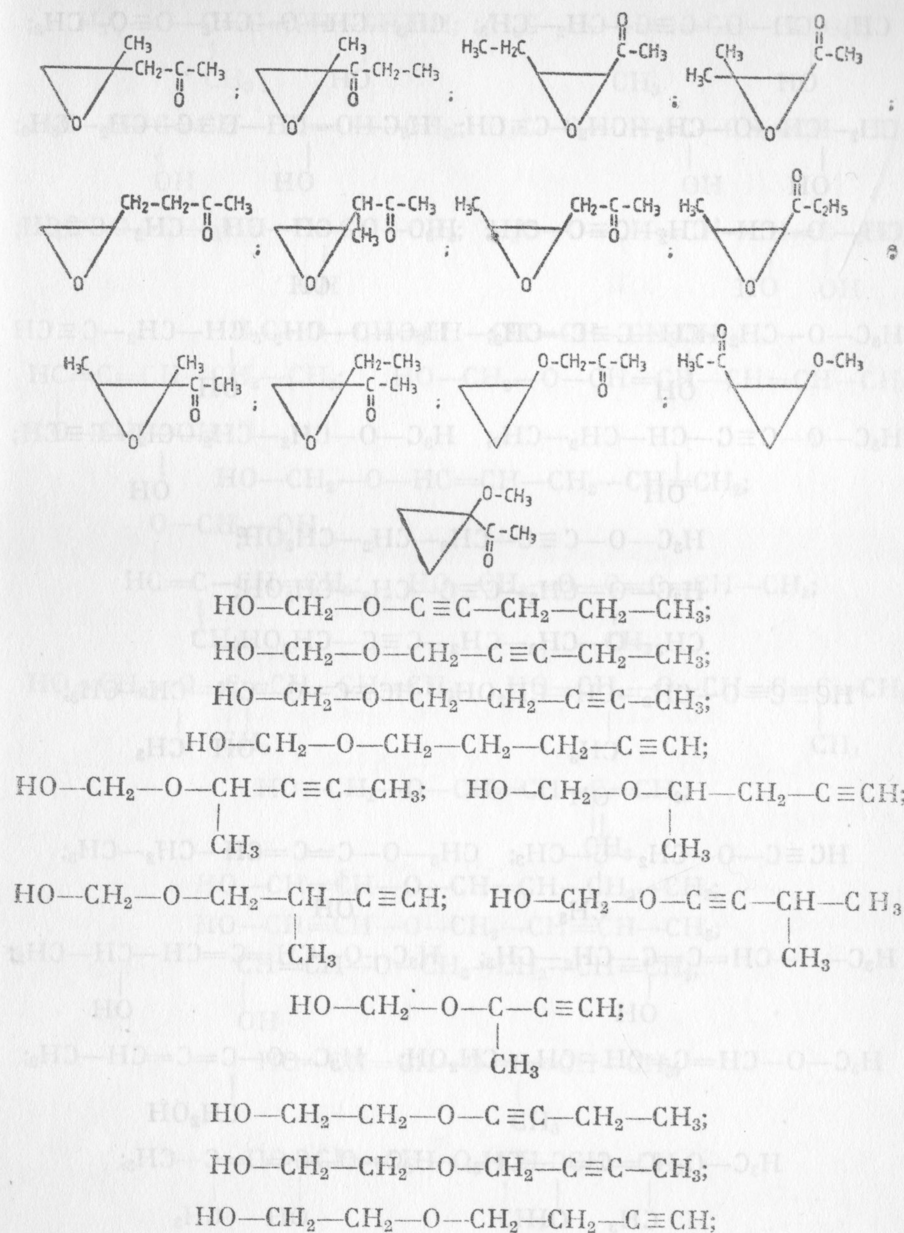
$H_3C{-}O{-}CH_2{-}C(=CH_2){-}C(=O){-}CH_3;$ $H_2C{=}CH{-}O{-}CH_2{-}C(=O){-}CH_2{-}CH_3;$

$H_2C{=}CH{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}C(=O){-}CH_3;$

$CH_3{-}O{-}CH_2{-}C(=O){-}CH_2{-}CH{=}CH_2;$

$CH_3{-}O{-}CH{=}CH{-}C(=O){-}CH_2{-}CH_3;$


CH3—O—CH2—CH=CH—C—CH3;
O
H3C—O—CH—C—CH=CH2;
CH3 O
H3C—O—C=CH—C—CH3
CH3 O
H3C—O—CH=C—C—CH3;
CH3 O
CH—O—CH2—CH3
CH—C—CH3;
O
CH3—CH2—O—CH2—C—CH=CH2;
O
O—CH2—CH3
CH=CH—C—CH3;
O
CH3—CH=CH—O—CH2—C—CH3;
O
H2C=CH—CH2—O—CH2—C—CH3;
O
H2C=C—O—CH2—C—CH
CH3 O


HO—CH2—O—C≡C—CH2—CH2—CH3;
HO—CH2—O—CH2—C≡C—CH2—CH3;
HO—CH2—O—CH2—CH2—C≡C—CH3;
HO—CH2—O—CH2—CH2—CH2—C≡CH;
HO—CH2—O—CH—C≡C—CH3;
CH3
HO—CH2—O—CH—CH2—C≡CH;
CH3
HO—CH2—O—CH2—CH—C≡CH;
CH3
HO—CH2—O—C≡C—CH—CH3
CH3
HO—CH2—O—C—C≡CH;
CH3
HO—CH2—CH2—O—C≡C—CH2—CH3;
HO—CH2—CH2—O—CH2—C≡C—CH3;
HO—CH2—CH2—O—CH2—CH2—C≡CH;

$CH_3-CH(OH)-O-C\equiv C-CH_2-CH_3$; $CH_3-CH(OH)-O-CH_2-C\equiv C-CH_3$;

$CH_3-CH(OH)-O-CH_2-CH_2-C\equiv CH$; $H_3C-O-CH(OH)-C\equiv C-CH_2-CH_3$;

$CH_3-O-CH(OH)-CH_2-C\equiv C-CH_3$; $H_3C-O-CH(OH)-CH_2-CH_2-C\equiv CH$;

$H_3C-O-CH_2-CH(OH)-C\equiv C-CH_3$; $H_3C-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-C\equiv CH$

$H_3C-O-C\equiv C-CH(OH)-CH_2-CH_3$; $H_3C-O-CH_2-CH_2-CH(OH)-C\equiv CH$;

$H_3C-O-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2OH$;

$H_3C-O-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_2OH$;

$CH_3-O-CH_2-CH_2-C\equiv C-CH_2OH$;

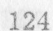
$HC\equiv C-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_2OH$; $HC\equiv C-O-CH(OH)-CH(CH_3)-CH_3$;

$HC\equiv C-O-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_3$; $CH_3-O-C(OH)=C=CH-CH_2-CH_3$;

$H_3C-O-CH=C=C(OH)-CH_2-CH_3$; $H_3C-O-CH=C=CH-CH(OH)-CH_3$;

$H_3C-O-CH=C=CH-CH_2-CH_2OH$; $H_3C-O-C(CH_2OH)=C=CH-CH_3$;

$H_3C-O-C(CH_3)=C=C(OH)-CH_3$; $H_3C-O-C(OH)=C=C(CH_3)-CH_3$;



$H_3C-O-C(CH_3)=C=CH-CH_2OH$; $H_3C-O-C(CH_3)=C=CH-CH_2OH$;

$H_3C-O-C(OH)=CH-CH=CH-CH_3$; $H_3C-O-CH=C(OH)-CH=CH-CH_3$;

$H_3C-O-CH=CH-C(OH)=CH-CH_3$; $H_3C-O-CH=CH-CH=C(OH)-CH_3$;

$H_3C-O-CH=CH-CH=CH-CH_2OH$;

$HC(O-CH_2-OH)=C=CH-CH_2-CH_3$; $HO-CH_2-O-CH=CH-CH=CH-CH_3$;

$HO-CH_2-O-HC=CH-CH_2-CH=CH_2$;

$HC(O-CH_2-OH)=C(CH_3)-CH=CH_2$; $HO-CH_2-O-C(CH_3)=C=CH-CH_3$;

$HO-CH_2-O-C(CH_3)=CH-CH=CH_2$; $HO-CH_2-O-CH=C=C(CH_3)-CH_3$;

$HO-CH_2-O-CH=CH-C(CH_3)=CH_2$;

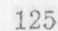
$HO-CH=CH-O-CH=CH-CH_2-CH_3$;

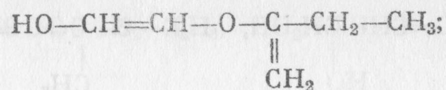
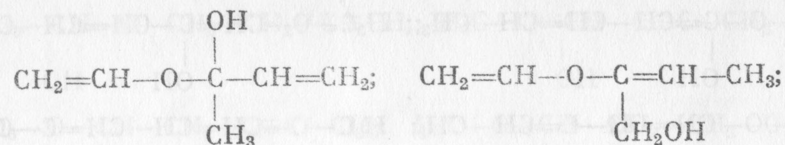
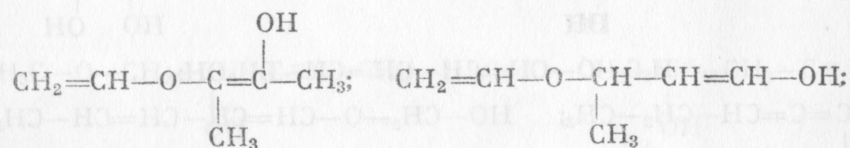
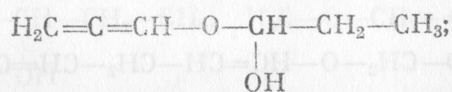
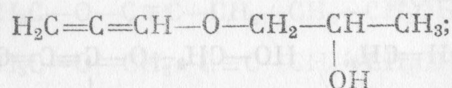
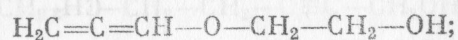
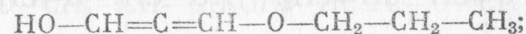
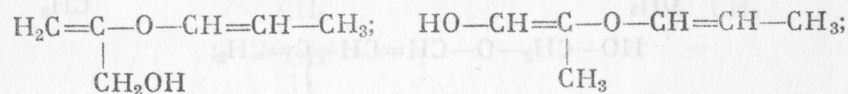
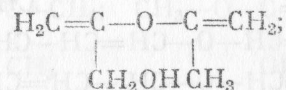
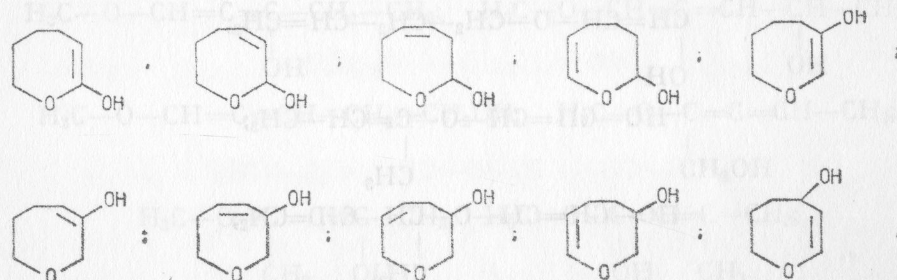
$HO-CH=CH-O-CH_2-CH=CH-CH_3$;

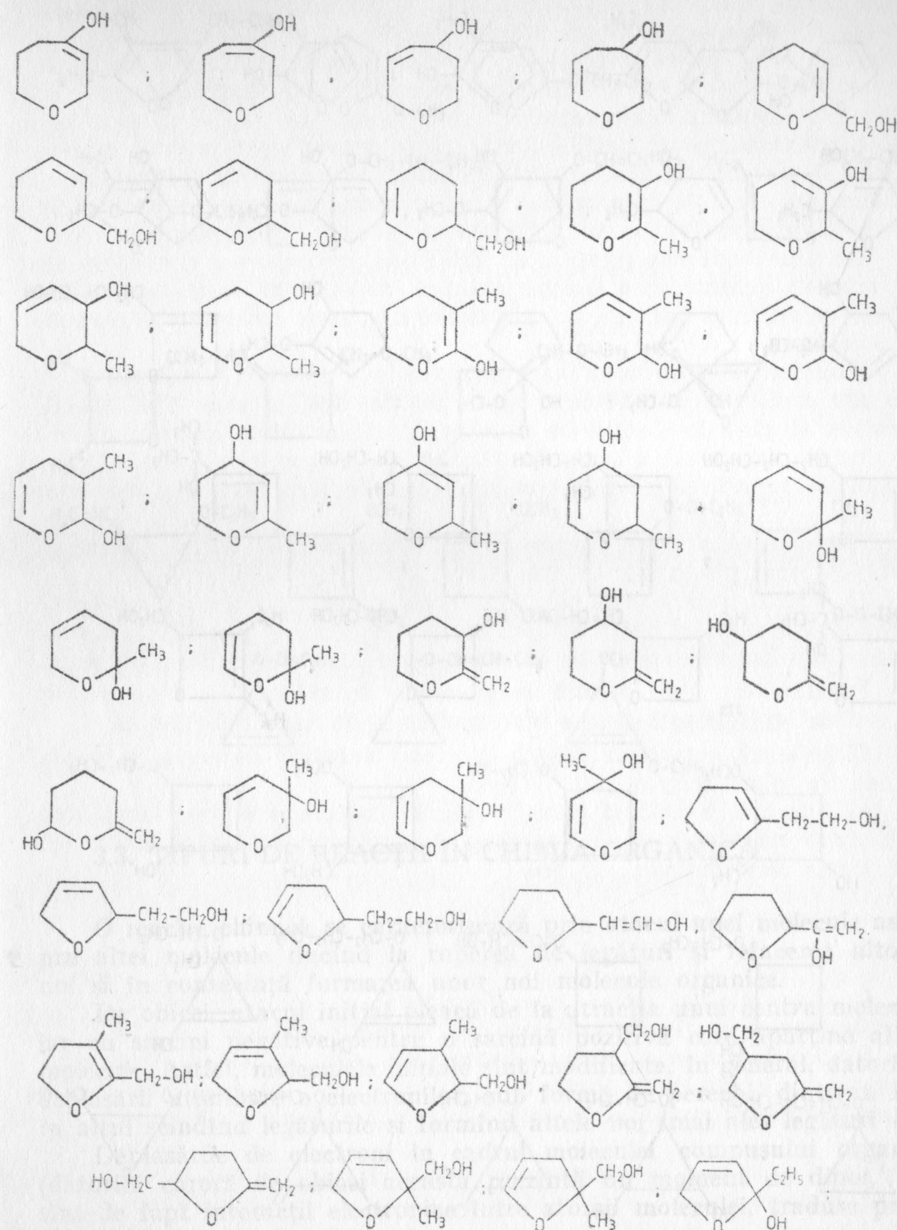
$CH(OH)=CH-O-CH_2-CH_2-CH=CH_2$;

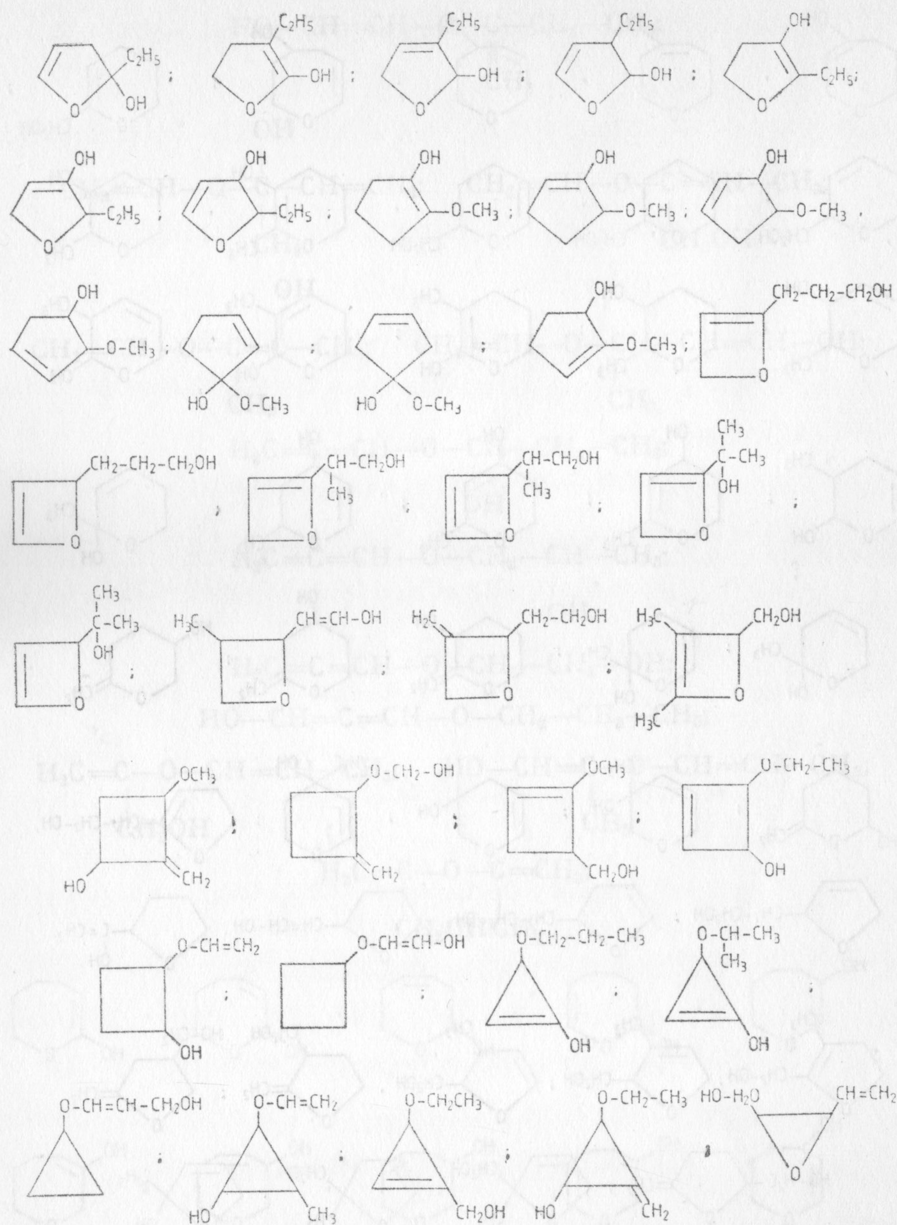
$HO-CH=CH-O-C(CH_3)=CH-CH_3$;

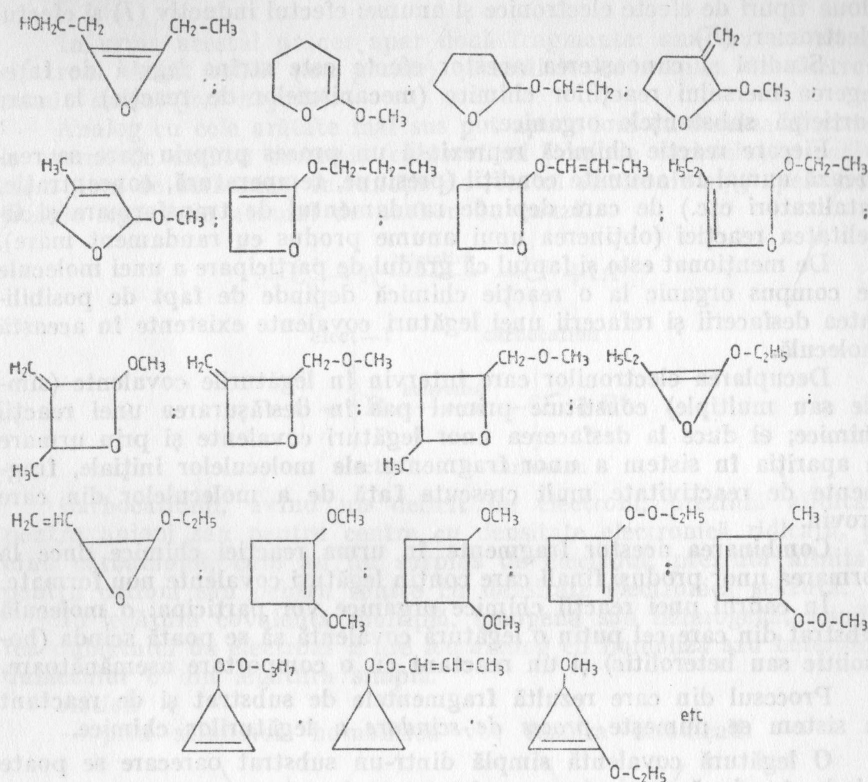
$HO-CH=CH-O-CH(CH_3)-CH=CH_2$;









3.3. TIPURI DE REACŢII ÎN CHIMIA ORGANICĂ

O reacţie chimică se caracterizează prin atacul unei molecule asupra altei molecule ducînd la ruperea de legături şi refacerea altora noi şi în consecinţă formarea unor noi molecule organice.

De obicei, atacul iniţial pleacă de la atracţia unui centru molecular cu sarcini negative pentru o sarcină pozitivă care aparţine altei molecule. Astfel, moleculele iniţiale sînt modificate, în general, datorită deplasării ulterioare a electronilor, sub formă de perechi, dintr-un loc în altul scindînd legăturile şi formînd altele noi (mai ales legături σ).

Deplasările de electroni în cadrul moleculei compusului organic (datorită cărora de obicei aceasta prezintă un moment de dipol, μ) sînt de fapt interacţii electronice între atomii moleculei, traduse prin

două tipuri de efecte electronice și anume: efectul inductiv (*I*) și efectul electromer (*E*).

Studiul și cunoașterea acestor efecte este strîns legată de înțelegerea mersului reacțiilor chimice (mecanismelor de reacție) la care participă substanțele organice.

Fiecare reacție chimică reprezintă un proces propriu care se realizează numai în anumite condiții (presiune, temperatură, concentrație, catalizatori etc.) de care depinde randamentul de transformare și fidelitatea reacției (obținerea unui anume produs cu randament mare).

De menționat este și faptul că gradul de participare a unei molecule de compus organic la o reacție chimică depinde de fapt de posibilitatea desfacerii și refacerii unei legături covalente existente în această moleculă.

Decuplarea electronilor care intervin în legăturile covalente (simple sau multiple) constituie primul pas în desfășurarea unei reacții chimice; el duce la desfacerea unor legături covalente și prin urmare la apariția în sistem a unor fragmente ale moleculelor inițiale, fragmente de reactivitate mult crescute față de a moleculelor din care provin.

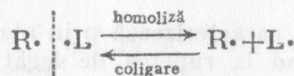
Combinarea acestor fragmente în urma reacției chimice duce la formarea unor produși finali care conțin legături covalente nou formate.

În cadrul unei reacții chimice organice vor participa: o moleculă substrat din care cel puțin o legătură covalentă să se poată scinda (homolitic sau heterolitic) și un reactant cu o comportare asemănătoare.

Procesul din care rezultă fragmentele de substrat și de reactant în sistem se numește *proces de scindare* a legăturilor chimice.

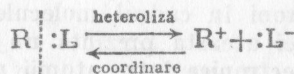
O legătură covalentă simplă dintr-un substrat oarecare se poate scinda în două moduri:

a) *Scindare homolitică* (sau homoliză) în care are loc decuplarea dubletului electronic de legătură și repartizarea simetrică între cei doi atomi ai legăturii:



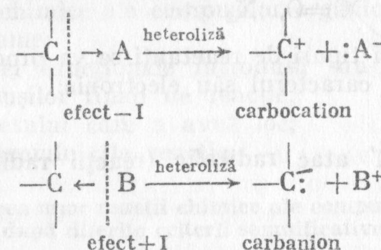
În urma acestui proces apar fragmente cu caracter radicalic sau atomic. Procesul invers scindării se numește *coligare*.

b) *Scindare heterolitică* (sau heteroliză) care constă în decuplarea dubletului electronic de legătură și repartizarea lui asimetrică între atomii legăturii:



În urma acestui proces apar două fragmente: unul cu deficit de electroni numit *cation* (*ion pozitiv*) și celălalt cu surplus de electroni numit *anion* (*ion negativ*).

Analog cu cele arătate mai sus pot apare ioni cu sarcina electrică la atomii de carbon denumiți *carbocationi* (ioni de carboniu) și *carbanioni* (ioni de carbeniat) în funcție de efectul electronic al grupei funcționale legate de atomul de carbon în cauză.

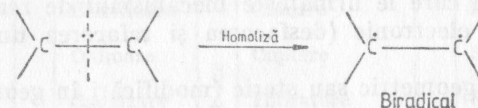


Carbocationii, avînd un deficit de electroni, prezintă afinitate pentru anioni sau pentru centre cu densitate electronică ridicată, pe cînd carbanionii, care au un surplus de electroni, prezintă afinitate pentru cationi sau pentru centre cu densitate electronică scăzută.

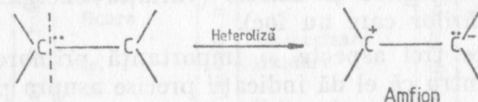
În legătura covalentă multiplă, omogenă sau heterogenă, scindarea dubletului de electroni π are loc analog cu homoliza sau heteroliza dubletului σ din legătura simplă.

Astfel:

— prin scindarea homolitică vor rezulta biradicali:



— prin scindarea heterolitică vor rezulta amfioni:



Indiferent de felul ei, o scindare a legăturii dintr-un substrat are loc numai sub influența mediului de reacție, a condițiilor energetice sau a reactantului care intervine în reacția respectivă.

Reactantul suferă și el același proces de scindare la care este supus substratul.

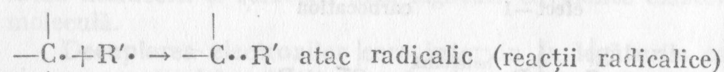
Anionii reactantului posedînd un surplus de electroni, vor ataca în molecula substratului centre de densitate electronică scăzută (eventual nuclee), de unde și denumirea de *reactant nucleofil*.

Ei pot fi: X^-, HO^-, NC^-, R_3N, $R—O^-$, R^-, NH_3, H_2O, R—OH, R—O—R′, R—S—R′, C_nH_{2n}, C_6H_6 etc.

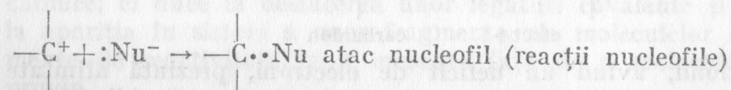
Cationii reactantului, posedînd un deficit de electroni, vor ataca molecula substratului în centre de densitate electronică mărită (cu surplus de electroni), de unde și denumirea de *reactant electrofil*.

Ei pot fi: H^+, R^+, X^+, NO_2^+, SO_3H^+, H_3O^+, NH_4^+, $R—OH_2^+$, BF_3, $AlCl_3$, HX, HOX, $\rangle C{=}O$, X_2 etc.

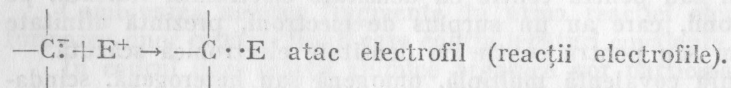
Atacul celor trei tipuri de reactanți se va produce asupra substratului, în funcție de caracterul său electronic:



$—C{\cdot}+R'{\cdot} \rightarrow —C{\cdot\cdot}R'$ atac radicalic (reacții radicalice)



$—C^+ + :Nu^- \rightarrow —C{\cdot\cdot}Nu$ atac nucleofil (reacții nucleofile)



$—C: + E^+ \rightarrow —C{\cdot\cdot}E$ atac electrofil (reacții electrofile).

Desfășurarea detaliată a unei reacții globale — secvența etapelor și deplasările electronilor, formarea și ruperea legăturilor, precum și desfășurarea în timp — reprezintă mecanismul reacției.

Aspectele pe care le urmărește mecanismul de reacție sînt:

— aspectul electronic (desfacerea și refacerea unor legături chimice);

— aspectul geometric sau steric (modificări în geometria structurii moleculelor);

— aspectul energetic și cinetic (variația energiei moleculelor și viteza transformărilor care au loc).

Dintre aceste trei aspecte, o importanță primordială o prezintă cel electronic, pentru că el dă indicații precise asupra proceselor intime de desfacere și refacere a unor legături chimice pe parcursul apariției și consumării diferiților produși intermediari.

O reacție chimică poate avea loc dacă sînt respectate următoarele condiții:

— energia internă a produșilor finali să fie mai mică decît a compușilor inițiali;

— viteza de reacție să aibă o valoare convenabilă;

— să se desfacă unele legături chimice și să se formeze altele.

Permițînd interconversia milioanelor de compuși organici și ducînd la sinteza unor substanțe de mare importanță pentru umanitate, reacțiile chimice reprezintă de fapt problema esențială a chimiei organice.

Deoarece numărul reacțiilor efectuate cu compușii organici depășește cu mult numărul acestor compuși, este necesară clasificarea acestora după diverse criterii convenabil alese. Se redă în tabelul 3.4 clasificarea unor reacții chimice ale compușilor organici după patru criterii semnificative și anume:

— natura grupei funcționale introdusă sau eliminată;

— natura produșilor finali de reacție;

— natura procesului care a avut loc;

— felul mecanismului de reacție.

Tabelul 3.4. **Clasificarea unor reacții chimice ale compușilor organici după diferite criterii semnificative**

Reacții de:							
1	2	3	4	5	6	7	8
a) Natura grupei funcționale introdusă sau eliminată	Acilare Alchilare Carboxilare Cianoetilare Cianurare Decarboxilare Dehidrogenare Dehidrohalogenare Deshidratare Diazotare Etinilare Halogenare Hidratare Hidrogenare Metilare Nitrare Sulfonare ⋮ etc.	b) Natura produșilor de reacție	Acetalizare Aldolizare Cetolizare Crotonizare Esterificare Eterificare Oximare Ozonizare Saponificare ⋮ etc.	c) Natura procesului care a avut loc	Adiție Ardere Autoxidare Condensare Copolimerizare Cracare Cuplare Hidratare Hidroliză Izomerizare Oxidare Policondensare Polimerizare Reducere Substituție Topire alcalină ⋮ etc.	d) Felul mecanismului de reacție	Adiție electrofilă (*AE*) Adiție nucleofilă (*AN*) Adiție radicalică (*AR*) Eliminare nucleofilă (*E*) Substituție electrofilă (*SE*) Substituție nucleofilă (*SN*) Substituție radicalică (*SR*) Transpoziție electrofilă (*TE*) Transpoziție nucleofilă (*TN*) Transpoziție radicalică (*TR*)

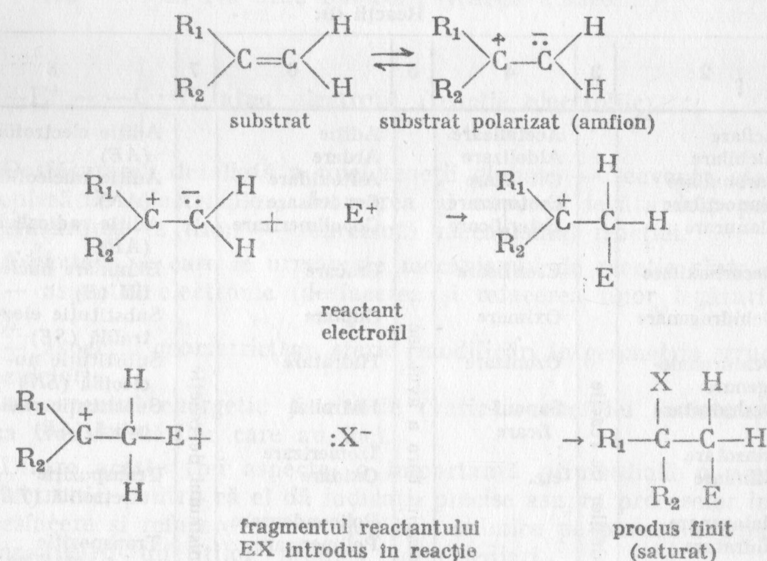
Deşi clasificarea reacţiilor chimice după natura procesului care a avut loc are un grad destul de mare de generalitate, totuşi criteriul de maximă generalitate rămîne clasificarea reacţiilor chimice după mecanismul lor care se va trata în continuare.

Reacţii de adiţie. Reacţia de adiţie reprezintă procesul chimic caracteristic sistemelor nesaturate omogene sau heterogene, conţinînd legături duble sau triple, în care perechile de fragmente rezultate în urma scindării unui reactiv oarecare se fixează succesiv la atomii implicaţi în legătura multiplă.

Aceste reacţii decurg pe seama mobilităţii electronilor π ai legăturilor multiple.

Reacţii de adiţie electrofilă. Procesul de fixare succesivă a fragmentelor de reactant rezultate în urma scindării heterolitice a acestuia, pe un substrat nesaturat omogen cu legături multiple (alchene, alchine, derivaţi etc.), se numeşte reacţie de adiţie electrofilă (*AE*).

Mecanismul reacţiei este:



În cazul în care grupele legate de atomii de C ai dublei legături prezintă efecte electronice inductive (+*I*) sau (—*I*), atunci polarizarea substratului va fi orientată într-un mod definit; de asemenea şi sensul adiţiei va fi bine determinat.

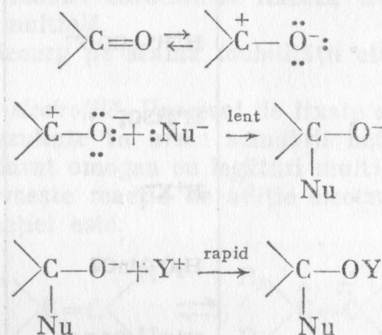
În tabelul 3.5 se dau produşii de reacţie în cazul adiţiei unor reactanţi electrofili la substratul alchenic.

Tabelul 3.5. **Adiţia (*AE*) unor reactanţi electrofili (E^+) la substratul alchenic**

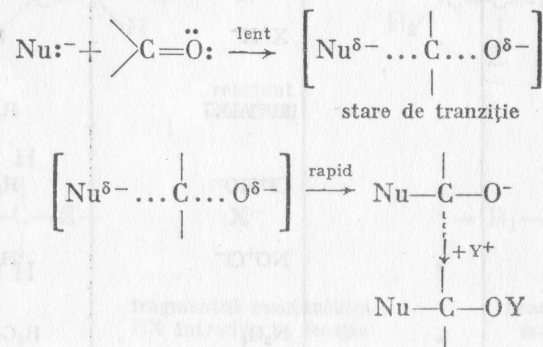
Reacţia (*AE*)	Substrat	Reactant (E^+)	Produs de adiţie
ADIŢII CU TRANSFER DE PROTON:			
— H_2O	$R_2C{=}CH_2$	H_3O^+	$R_2C(OH)—CH_3$
— R'COOH	„	$H^+R'—COO^-$	$R_2C(O—COR')—CH_3$
— H_2SO_4	„	$H^+HSO_4^-$	$R_2C(OSO_3H)—CH_3$
— HX	„	H^+X^-	$R_2C(X)—CH_3$
— oxidare la dioli	„	$H_2O \cdot MnO_4^-$	$R_2C(OH)—CH_2(OH)$
— peracizi	„	$H^+R'—COOO^-$	$R_2C—CH_2$ (punte —O—)
— polimerizare acidă	„	H^+	$R_2C^+—CH_3$
ADIŢII ALE MOLECULELOR NEUTRE			
— X_2	„	X^+X^-	$R_2C(X)—CH_2(X)$
— RX	„	$R'^+AlX_4^-$	$R_2C(X)—CH_2R'$
— HClO	„	Cl^+HO^-	$R_2C(OH)—CH_2Cl$
— NOCl	„	NO^+Cl^-	$R_2C(Cl)—CH_2NO$
— N_2O_4	„	N_2O_4	$R_2C(NO_2)—CH_2—NO_2$
— O_3	„	O_3	R_2C și CH_2 legaţi prin O—O şi prin —O—

Reacţii de adiţie nucleofilă. Procesul de fixare succesivă a fragmentelor unui reactant scindat heterolitic, pe un substrat nesaturat heterogen (de tipul $>C{=}O$, $>C{=}S$; $>C{=}N{-}$; $-C{\equiv}N$ etc.) sau nesaturat omogen activat de vecinătatea unor grupe funcţionale, se numeşte reacţie de adiţie nucleofilă (*AN*).

Mecanismul reacţiei este în principiu următorul:



Deoarece în etapa determinată de viteză se formează (analog reacţiilor SN_2) o stare de tranziţie, deducem că mecanismul adiţiei nucleofile este de tipul AN_2, desfăşurîndu-se conform schemei:



În reacţia de adiţie nucleofilă se rupe legătura covalentă de tip π iar substituentul (heteroatomul) rămîne legat de centrul de reacţie printr-o legătură covalentă de tip sigma (σ).

În tabelul 3.6 sînt date cîteva exemple de reacţii ce se grupează sub denumirea de reacţii de adiţie nucleofilă (*AN*).

Tabelul 3.6. **Exemple de reacţii de adiţie nucleofilă (*AN*)**

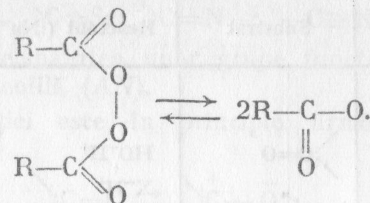
Reacţia (*AN*)	Substrat	Reactant (:Nu^-)	Produs de reacţie
ADIŢII LA GRUPA $>C{=}O$			
— H_2O	$>C{=}O$	HO^-H^+	hidraţi
— HX	"	X^-H^+	halohidrine
— $NaHSO_3$	"	$H\overset{-}{S}O_3Na^+$	combinaţii bisulfitice
— HCN	"	NC^-H^+	cianhidrine
— R—OH	"	RO^-H^+	acetali (semi)
— $NaNH_2$	"	$H_2N^-Na^+$	aminoalcooli
— RMgX	"	R^-MgX^+	alcooli (sec. terţ)
— $HC{\equiv}CH$	"	$HC{\equiv}C^-H^+$	alcooli etilnilaţi
CONDENSĂRI LA GRUPA $>C{=}O$			
— NH_2OH	"	$HO{-}NH_2$	oxime
— $R'{-}NH_2$	"	$R'{-}NH_2$	baze Schiff
— $H_2N{-}NH_2$	"	$NH_2{-}NH_2$	hidrazone
— $C_6H_5{-}NH{-}NH_2$	"	$C_6H_5NH{-}NH_2$	fenilhidrazona
— C_6H_5OH	"	C_6H_5OH	fenoplaste
— aldolizarea	"	$RCH{-}CHO^-H^+$	aldoli
— cetolizarea	"	$RCH{-}CHO^-H^+$	cetoli
ADIŢII LA ALTE SISTEME			
— hidroliza nitrililor	$R{-}C{\equiv}N$	HOH	acizi
— hidroliza amidelor	$R{-}\underset{\overset{\Vert}{O}}{C}{-}NH_2$	HOH	acizi
— hidroliza esterilor	$R{-}COOR'$	HOH	acizi + alcooli
— adiţia compuşilor organomagnezieni	$R{-}C{\equiv}N$	R^-MgX^+	cetone
— adiţia conjugată	aldehide cetone nitrili nesaturaţi	compuşi cu H activ	aldehide cetone nitrili β-substituiţi

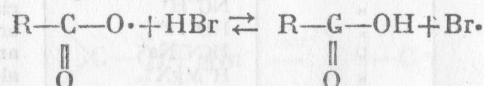
Reacţii de adiţie radicalică. Procesul chimic de fixare a unor fragmente cu caracter radicalic, rezultate din homoliza unui reactant, pe un substrat nesaturat oarecare, în care un dublet electronic π s-a scindat homolitic, se numeşte reacţie de adiţie radicalică.

Reacţia urmează în desfăşurare un mecanism de reacţii înlănţuite.

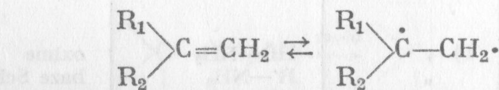
E x.: adiţia unui hidracid la o alchenă în prezenţa peroxizilor.

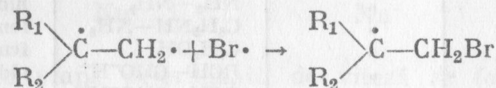
Mecanismul acestei reacţii de adiţie radicalică prezintă:
— etapa de iniţiere:

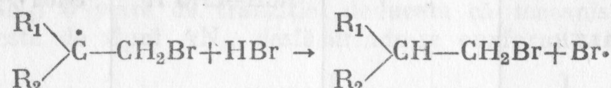




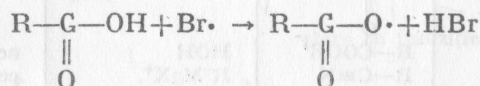
— etapa de propagare

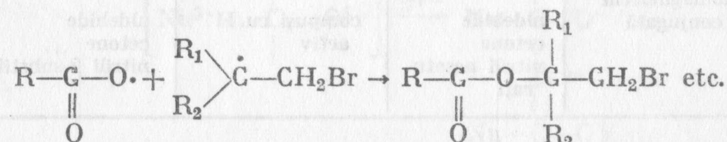






— etapa de întrerupere





Este de remarcat faptul că, într-o astfel de adiţie, halogenul nu mai respectă regula lui Marcovnikov, ci procesul decurge după regula lui Kharasch, după care la adiţia hidracizilor la alchene, în prezenţa peroxizilor, halogenul se adiţionează la atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen.

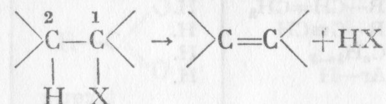
În tabelul 3.7 sînt date cîteva exemple de reacţii de adiţie (AR) radicalică mai frecvent întîlnite în chimia organică.

Tabelul 3.7. **Exemple de reacţii de adiţie radicalică (AR)**

Reacţia (AR)	Substrat	Reactant	Produs
HIDROGENAREA CATALITICĂ			
— alchene	$R—CH=CH_2$	H.	$R—CH_2—CH_3$
— alchine	$R—C\equiv CH$	H.	$R—CH_2—CH_3$
— cicloalchene	C_nH_{2n-2}	H.	cicloalcani
— arene	Ar—H	H.	cicloalcani
REDUCEREA			
— aldehide	RCHO	H.	$RCH_2—OH$
— cetone	$R—C(=O)—R'$	H.	$R—CH(OH)—R'$
— esteri	RCOOR′	H.	$RCH_2OH+R'OH$
— nitroderivaţi	$R—NO_2$	H.	$R—NH_2$
— nitrozoderivaţi	R—NO	H.	$R—NH_2$
— amide	$R—C(=O)—NH_2$	H.	$R—CH_2—NH_2$
— oxime	R—CH=N—OH	H.	$R—CH_2—NH_2$
— nitrili	$R—C\equiv N$	H.	$R—CH_2—NH_2$
HALOGENAREA FOTOCHIMICĂ	$R—CH=CH_2$	X.	$R—CH(X)—CH_2X$
	C_6H_6	X.	$C_6H_6X_6$
ADIŢIA PEROXIDICĂ (Kharasch)	$R—CH=CH_2$	HX	$R—CH_2—CH_2X$
ADIŢIA TIOLILOR	$R—CH=CH_2$	R′—SH	$R—CH_2—CH_2—SR'$
ADIŢIA DERIVAŢILOR POLIHALOGENAŢI	$R—CH=CH_2$	$R'—CX_3$	$R—CH(X)—CH_2—C(R')(X)—X$
Polimerizarea vinilică	$nRCH=CH_2$	$R—\dot{C}H—CH_2—$	$+CH_2—CH(R)+_n$
Copolimerizarea	amestec de monomeri	radicali	copolimeri

Reacţii de eliminare. Reacţiile chimice în care rezultă un compus organic cu o legătură multiplă, prin îndepărtarea concomitentă sau în trepte a două grupe funcţionale se numesc reacţii de eliminare.

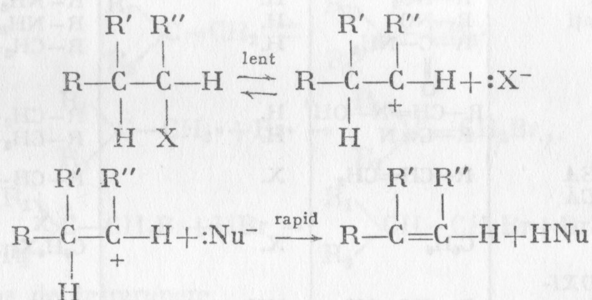
În funcție de poziția reciprocă a grupelor care se elimină în molecula substratului, reacțiile de eliminare pot fi de mai multe tipuri:
— eliminări 1—1 (de la același atom de carbon)
— eliminări 1—2 (de la atomi vecini)
— eliminări 1—3, 1—4 etc.
Cele mai frecvent întîlnite sînt eliminările de tipul 1—2 care se fac după schema:



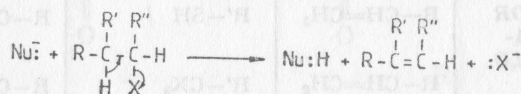
unde: X este grupare polară care se elimină nucleofug.

Reacțiile de eliminare sînt competitive cu reacțiile de substituție nucleofilă, decurgînd ca și acestea după mecanism molecular (E_1) sau dimolecular (E_2).

La reacțiile de eliminare E_1 mecanismul se reprezintă astfel:



La reacțiile de eliminare E_2, procesul decurge într-o singură treaptă:



Cinetica procesului este dimoleculară, viteza de reacție calculîndu-se după expresia:

$$v=k\left[\begin{matrix}R' \\ R\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\right][:X^-]$$

Factorii care influențează competiția dintre reacțiile de substituție nucleofilă și eliminare — cu favorizarea reacțiilor de eliminare — sînt următorii:
— creșterea electronegativității și volumului grupării care se elimină;
— scheletul hidrocarbonat al substratului;
— creșterea temperaturii;
— scăderea polarității solventului;
— creșterea bazicității și volumului reactantului nucleofil ($:Nu^-$).

În tabelul 3.8 se dau cîteva exemple de reacții de eliminare de importanță științifică și practică.

Tabelul 3.8. **Exemple de reacții de eliminare cu aplicații practice**

Reacția (*E*)	Substrat	Reactant	Produși
— deshidratare alcooli	R—CH(OH)—CH_3	H_2SO_4	R—CH=CH_2
— eliminare HX (Regula Zaițev)	(R)(R')CH—CH(X)—CH_3	RO^-	(R)(R')C=CH—CH_3
— deshidratare dioli	R—HC(OH)(OH)	H^+	R—C(H)=O
— deshidratare amide	R—C(=O)—NH_2	P_2O_5	R—C≡N
— deshidratare oxime	R—CH=N—OH	$(CH_3—CO)_2O$	R—C≡N

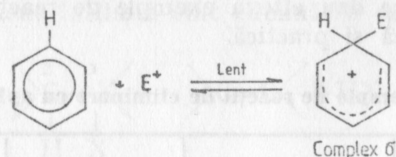
Reacții de substituție. Reacția de substituție a fost descoperită în 1834 de către *J. B. Dumas* și a constituit prima metodă de lucru în chimia organică. Ea se definește ca fiind procesul chimic de înlocuire a unui atom (sau mai mulți) de hidrogen dintr-o hidrocarbură sau dintr-un derivat al unei hidrocarburi sau o grupare funcțională dintr-un compus organic cu funcțiune chimică, cu un alt atom sau cu o altă grupare funcțională.

Menționăm că, în urma acestui tip de reacții rezultă în sistem alături de produsul principal de reacție, și produse secundare (apă, hidracizi, etc.) fapt care influențează nefavorabil puritatea produsului principal.

Reacții de substituție electrofilă. Procesul chimic în care atacul unui reactant electrofil asupra moleculei de substrat (de obicei compus aromatic substituit) face posibilă expulzarea unui substituent (atom sau grupare funcțională) conținut în cadrul acestei molecule se nu-

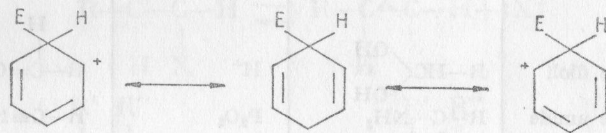
mește reacție de substituție electrofilă. El este înlocuit de un altul (deficitar în electroni), noua legătură formîndu-se cu dubletul electronic aferent substratului.

Mecanismul reacției va fi următorul:

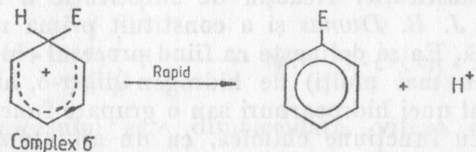


Atomul de carbon atacat (din substratul aromatic) de hibridizare sp^2, își modifică hibridizarea la sp^3.

Noua legătură (C—E) se formează pe seama a doi din cei șase electroni π ai sextetului aromatic care se distruge. Electronii π rămași se repartizează între cei cinci atomi de carbon neatacați și iau naștere structurile de rezonanță de mai jos:



Urmează heteroliza legăturii C—H (din complexul sigma) urmată de expulzarea hidrogenului ca proton și implicit refacerea sextetului aromatic.



Substituția electrofilă (SE_2) la nuclee aromatice se desfășoară de obicei în prezența unor acizi protici tari (H_2SO_4) sau a unor acizi Lewis ($AlCl_3$, $FeCl_3$ etc.) care măresc electrofilia reactantului.

În cazul substituției electrofile la substraturi din seria alifatică, mecanismul de desfășurare a reacției poate fi SE_1 sau SE_2 după cum cinetica este mono sau dimoleculară (vezi și reacțiile de substituție nucleofilă).

Se dau în tabelul 3.9 cîteva exemple de reacții chimice care pot fi încadrate ca reacții de substituție electrofilă.

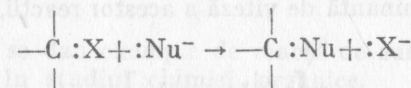
Reacții de substituție nucleofilă. Procesul chimic în care prin atacul unui reactant nucleofil (care posedă un surplus de electroni) asupra

Tabelul 3.9. **Exemple de reacții de substituție electrofilă** *(SE)*

Reacția (*SE*)	Substrat	Reactant (E^+)	Produs de reacție
REACȚII ALE SISTEMELOR AROMATICE			
— acilare	Ar—H	$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C^+}}$	$Ar-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-R$
— alchilare	Ar—H	R^+	Ar—R
— cuplare	Ar—OH	$Ar-N\equiv N^+$	Ar—N=N—Ar′—OH
— diazotare	$Ar-NH_2$	NO^+	$Ar-N\equiv N^+$
— halogenare	Ar—H	X^+	Ar—X
— nitrare	Ar—H	NO_2^+	$Ar-NO_2$
— sulfonare	Ar—H	SO_3	$Ar-SO_3H$
REACȚII ALE SISTEMELOR ALIFATICE			
— sinteza R—MgX	R—X	Mg^{2+}	R—MgX
— hidroliza R—MgX	R—MgX	H^+	R—H
— carboxilarea R—MgX	R—MgX	CO_2	R—COOH
— sinteza acetilurilor	$R-C\equiv CH$	Me^+	$R-C\equiv CMe$
— halogenare indirectă	R—COOAg	X^+X^-	R—X
— decarboxilarea	$R-COO^-$	H^+	R—H

moleculei de substrat (sistem aromatic sau alifatic cu atomi de carbon de hibridizare sp^2 sau sp^3 care pot participa la reacție) se înlocuiește un substituent din această moleculă, substituent care pleacă cu perechea de electroni aferentă dubletului de legătură, se numește reacție de substituție nucleofilă.

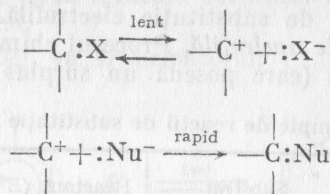
Schematic, această reacție se reprezintă astfel:



$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}:X + :Nu^- \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}:Nu + :X^-$$

Cinetica procesului diferențiază reacțiile de substituție nucleofilă în două tipuri: reacții de substituție nucleofilă monomoleculară (SN_1) și respectiv dimoleculară (SN_2), aceasta în funcție de expresia vitezei de reacție.

Mecanismul reacțiilor de substituție monomoleculară (SN_1) va fi:



iar viteza de reacție* v este calculată cu expresia:

$$v = k\left[-\overset{|}{\underset{|}{C}}:X\right]$$

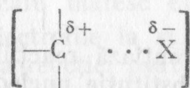
unde: v este viteza de reacție;
k — constanta de viteză;
$\left[-\overset{|}{\underset{|}{C}}:X\right]$ — concentrația substratului.

Deoarece etapa determinantă de viteză este reversibilă, în cazul în care viteza reacției de coordinare este comparabilă cu viteza reacției de heteroliză, cinetica monomoleculară a reacțiilor de substituție de tip SN_1 va fi dată de expresia generală:

$$v = k\frac{\left[-\overset{|}{\underset{|}{C}}:X\right]}{1+\alpha\frac{[:X^-]}{[:Nu^-]}}$$

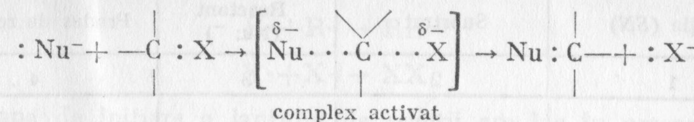
unde: v este viteza de reacție;
k — constanta de viteză;
$\left[-\overset{|}{\underset{|}{C}}:X\right]$, $[:X^-]$, $[:Nu^-]$ — concentrații;
α — constantă de proporționalitate.

În etapa determinantă de viteză a acestor reacții, apare un complex activat de forma:



* Etapa determinantă de viteză este reacția lentă.

Mecanismul reacțiilor de substituție nucleofilă de tip SN_2 poate fi reprezentat astfel:

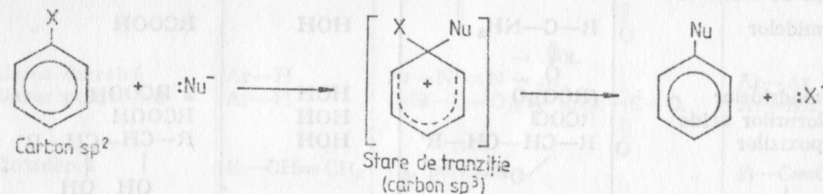


Deoarece în etapa inițială viteza procesului depinde de concentrația ambelor specii moleculare (substrat și reactant nucleofil) cinetica reacțiilor SN_2 va fi dimoleculară și se va exprima după ecuația:

$$v = k\left[-\overset{|}{\underset{|}{C}}:X\right][:Nu^-]$$

În seria alifatică, substituția nucleofilă de tipul SN_2 provoacă întotdeauna inversia configurației sterice, independent de structura moleculelor din această serie. (Reacțiile SN_2 sînt stereospecifice).

La hidrocarburile aromatice, substituția nucleofilă are loc cu distrugerea sextetului aromatic (unde carbonul se află în stare de hibridizare sp^2) și formarea unor structuri labile (unde carbonul este hibridizat sp^3):



Substituția nucleofilă are loc în general în prezența bazelor (acceptori de protoni) care pot fi:

— anioni de tipul: HO^-, Cl^-, Br^-, CN^-, RO^-, RS^-, etc.
— molecule neutre: NH_3, H_2O, RSH, RNH_2, ROH, etc.
— molecule purtătoare de electroni π: alchene sau hidrocarburi aromatice.

În tabelul 3.10 se dau exemple de reacții de substituție nucleofilă (SN) des întîlnite în studiul chimiei organice.

Reacții de substituție radicalică. Procesul chimic în care înlocuirea unui atom sau grupare de atomi dintr-un substrat cu un altul, se face prin scindarea homolitică a legăturii respective se numește reacție de substituție radicalică.

Tabelul 3.10. **Exemple de reacții de substituție nucleofilă** *(SN)*

Reacția (*SN*)	Substrat	Reactant (Nu: $^-$)	Produs de reacție
1	2	3	4
Reacții de acilare			
— acilarea alcoolilor	RCOOH	R′—OH	RCOOR′
— acilarea aminelor	RCOOH	R′—NH_2	R—C(=O)—NH—R′
— acilarea fenolilor	RCOOH	Ar—OH	RCOOAr
Reacții ale derivaților halogenați			
— hidroliza	R—X	HO^-	R—OH
— transf. în amine	R—X	:NH_3	R—NH_2
— transf. în nitrili	R—X	CN^-	R—CN
— transf. în eteri	R—X	R′—O^-	R—O—R′
— transf. în săruri de amoniu	R—X	R'_3N:	$RR'_3N^+X^-$
— transf. în săruri de sulfoniu	R—X	R'_2S:	$RR'_2S^+X^-$
Reacții de hidroliză a			
— amidelor	R—C(=O)—NH_2	HOH	RCOOH
— anhidridelor	$(RCO)_2O$	HOH	2 RCOOH
— clorurilor acide	RCOCl	HOH	RCOOH
— epoxizilor	R—CH—CH—R′ (punte —O—)	HOH	R—CH(OH)—CH(OH)—R′
— esterilor	RCOOR′	HOH	RCOOH+R′—OH
Topirea alcalină	Ar—SO_3H	HO^-	Ar—OH

Mecanismul după care se desfășoară aceste reacții este un mecanism radicalic care are la bază următoarele etape:

— inițiere:

$$X{:}X \rightarrow X\cdot + X\cdot$$

— propagare:

$$R{-}H + X\cdot \rightarrow R\cdot + HX$$

$$R\cdot + X{:}X \rightarrow R{-}X + X\cdot$$

$$R{-}H + X\cdot \rightarrow R\cdot + HX$$

....

— întrerupere:

$$R\cdot + X\cdot \rightarrow RX$$

$$R\cdot + R\cdot \rightarrow RR$$

$$X\cdot + X\cdot \rightarrow XX$$

Etapa de inițiere a lanțului de reacții are loc în prezența unor condiții de mediu — temperatură ($t°$), lumină ($h\nu$), radiații γ etc. — care au rol de inițiatori fizici.

Aceste reacții de substituție radicalică (*SR*) se întîlnesc mai frecvent în clasa hidrocarburilor alifatice și mai rar în clasa hidrocarburilor aromatice.

Se dau în tabelul 3.11 exemple de reacții care se desfășoară după un mecanism radicalic.

Tabelul 3.11. **Exemple de reacții de substituție radicalică** *(SR)*

Reacția (*SR*)	Substrat	Reactant	Produs de reacție
Alchilarea peroxidică	Ar—H	$(Alk{-}C(=O){-}O)_2 \rightarrow Alk{-}C(=O){-}O\cdot \rightarrow$	Ar—Alk
Arilarea diazoică	Ar—H	$Ar{-}N^+{\equiv}N \rightarrow Ar\cdot$ ($\rightarrow Alk\cdot$)	Ar—Ar
Arilarea peroxidică	Ar—H	$(Alk{-}C(=O){-}O)_2 \rightarrow 2Alk{-}C(=O){-}O\cdot$	Ar—Alk
Autoxidarea	R—CH=CR_2	O_2, peroxizi	R—C(O—OH)=CR_2
Halogenarea	R—H	$X_2 \rightarrow 2X\cdot$	R—X
Nitrarea	R—H	$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2\cdot$	R—NO_2
Sulfoclorurarea	R—H	$SO_2+Cl_2 \rightarrow SO_2+2Cl\cdot$	R—SO_2Cl

Reacții de transpoziție. Procesele chimice care au ca rezultat migrarea unei grupe de la un atom la altul în cadrul aceleiași molecule de compus organic cu sau fără conservarea compoziției compusului respectiv, se numește reacție de transpoziție.

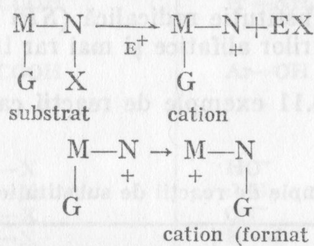
În prima etapă a acestui proces au loc scindări homolitice sau heterolitice ale moleculelor de substrat. A doua etapă constă în atacul nucleofil, electrofil sau radicalic (asupra fragmentelor de substrat rezultate în prima etapă) din partea fragmentelor de reactant. Transpo-

zițiile pot fi clasificate din punctul de vedere al mecanismului de reacție în:

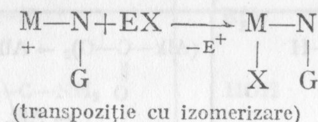
— transpoziții nucleofile (în marea lor majoritate);
— transpoziții electrofile (rare);
— transpoziții radicalice (foarte rare).

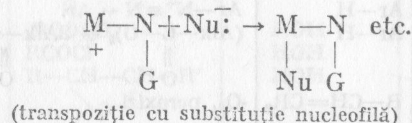
De obicei transpozițiile au loc între atomii vecini (din poziția 1—2) dar se cunosc și transpoziții la distanțe mai mari (1—3 sau 1—4).

Mecanismul general al transpozițiilor nucleofile 1—2 (care sînt cele mai frecvente în chimia organică) este următorul:



Stabilizarea cationului format după transpoziție, se poate face în mai multe feluri, de fiecare dată rezultînd produși finali diferiți:





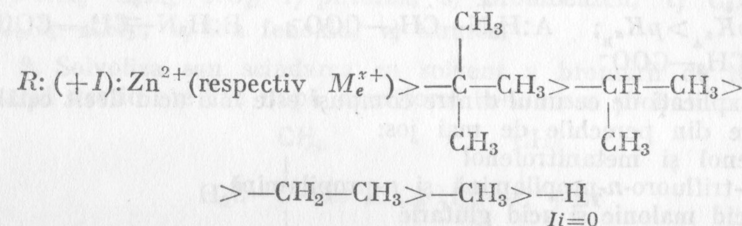
Mecanismul prezentat mai sus este valabil pentru cele mai multe transpoziții (pinacolică, benzilică, benzidinică etc.) dar de la caz la caz sînt posibile și alte mecanisme de reacție. Studiile care clarifică mecanismul de reacție prezintă un ajutor enorm în sinteza de noi compuși, deoarece cu cît se cunosc mai multe detalii asupra unei reacții, cu atît vom avea o certitudine mai mare în efectuarea unor sinteze. Pe de altă parte, cunoașterea mecanismelor de reacție are o mare importanță în deducerea naturii transformărilor chimice care se desfășoară uneori într-un mod complex și neașteptat. Deoarece descifrarea detaliilor mecanismului în aceste reacții neobișnuite și anormale dar și în alte reacții (uneori frecvente), din chimia organică, poate reprezenta un stimulant exercițiu de logică, se va continua acest capitol cu o serie de aplicații construite cu acest scop.

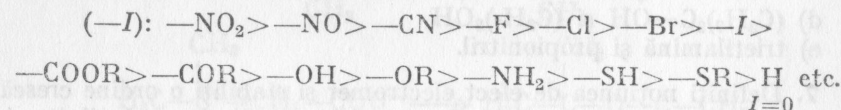
3.3.1. PROBLEME PROPUSE

1. Explicați și definiți noțiunea de moment de dipol. Discutați comparativ apariția acestuia în cazul compușilor halogenați care se obțin la clorurarea metanului. Se dau: $\mu_{CH_4}=\mu_{CCl_4}=0$; $\mu_{CH_3Cl}=1{,}82D$; $\mu_{CH_2Cl_2}=1{,}57D$; $\mu_{CHCl_3}=1{,}10D$.

R: μ=e.d.

2. Definiți efectul inductiv respingător și atrăgător de electroni și așezați în ordine descrescătoare diferite grupări mai semnificative care prezintă acest efect.





3. Așezați în ordinea crescătoare a tăriei următorii acizi carboxilici: a) acid acetic, acid propionic, acid butiric, acid izobutiric, acid benzoic și acid α-benzilacetic; b) acid acetic, acid α-cloracetic, acid α-floracetic, acid α-iodacetic, acid α-hidroxipropionic, acid β-hidroxipropionic, acid α-aminoacetic și acid α-cianacetic; c) acid valerianic; acid α-bromvalerianic, acid β-bromvalerianic, acid γ-bromvalerianic și acid δ-bromvalerianic.

Scrieți și formulele structurale ale acizilor de mai sus.

4. Se dau valorile pK_{a_1} și pK_{a_2} la prima și a doua treaptă de ionizare, pentru acizii maleic și fumaric:

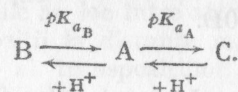
Acid maleic: $pK_{a_1}=2{,}0$ și $pK_{a_2}=6{,}3$

Acid fumaric: $pK_{a_1}=3{,}0$ și $pK_{a_2}=4{,}5$.

a) Ce fel de izomeri sînt acești acizi? b) Explicați diferența dintre pK_{a_1} și pK_{a_2} în fiecare caz în parte; c) Cărui fapt se datorează variația atît de mare a diferenței dintre valorile pK_a-urilor celor doi acizi dicarboxilici?

R: a) izomeri geometrici

5. Glicina este un aminoacid care de obicei există ca o sare internă (amfion sau zwitterion) A. Acidul conjugat al glicinei B pierde primul său proton de la gruparea carboxil, rezultînd sarea internă A. Şi amfionul poate pierde un proton trecînd în anionul glicinei C. Schema transformărilor comentate mai sus poate fi următoarea:



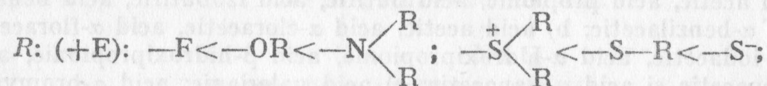
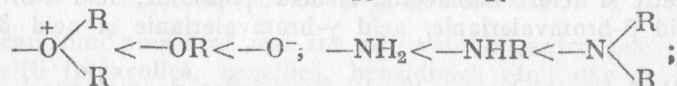
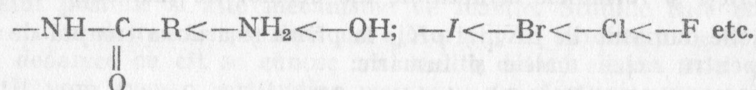
Apreciaţi valorile pK_{a_A} şi pK_{a_B} din schema de mai sus şi identificaţi substanţele notate prin litere.

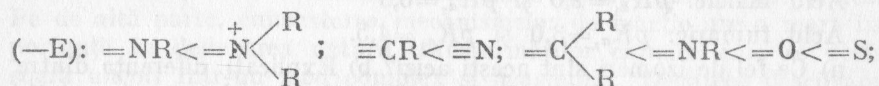
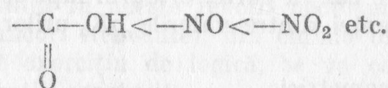
R: $pK_{a_A} > pK_{a_B}$; A: $H_3\overset{+}{N}—CH_2—COO^-$; B: $H_3\overset{+}{N}—CH_2—COOH$; C: $H_2N—CH_2—COO^-$

6. Explicaţi de ce unul dintre compuşi este mai acid decît celălalt în fiecare din perechile de mai jos:

a) fenol şi metanitrofenol
b) γ-trifluoro-*n*-propilamină şi *n*-propilamină
c) acid malonic şi acid glutaric
d) $(C_3H_7)_2C{=}\overset{+}{O}H$ şi $(C_3H_7)_2\overset{+}{O}H$
e) trietilamină şi propionitril.

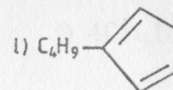
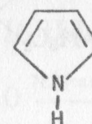
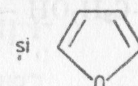
7. Definiţi noţiunea de efect electromer şi stabiliţi o ordine crescătoare în care pot fi aşezate unele grupări mai frecvent întîlnite în compuşii organici, care prezintă acest efect.

R: (+E):




(—E):



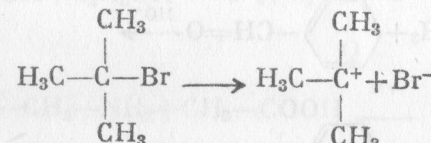
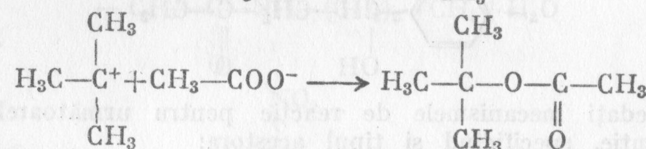
8. Reprezentaţi principalele forme de rezonanţă ale următorilor ioni sau molecule:

a) CO_3^{2-}; b) $(C_6H_5)_2N^-$; c) dietilvinilamină; d) acrilonitril; e) propilvinileter; f) benzaldehidă; g) nitrobenzen; h) ipropil fenilsulfură; i) benzonitril; j) cumen; k) α-metilstiren;

l) C_4H_9—  ; m) anilină; n)  şi  ; o) cation de *m*-nitroaniliniu;

p) *p*-$NH_2—C_6H_4—NO_2$; r) piridina; s) brombenzen; t) $C_6H_5—CH_2^+$ şi $C_6H_5—CH_2^-$; u) ion fenoxid; v) tiouree.

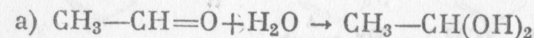
9. Solvoliza sau scindarea cu solvent a bromurii de terţ butil în acid acetic are loc după următorul mecanism probabil:

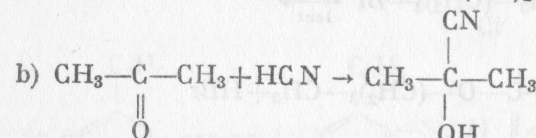



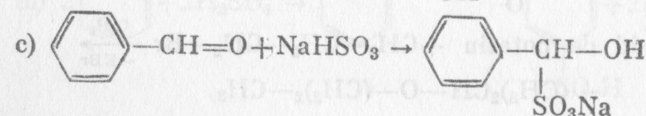
a) Explicaţi de ce adăugarea unei cantităţi de acetat de sodiu nu măreşte apreciabil viteza de reacţie; b) care este etapa determinantă de viteză?; c) după ce tip de mecanism se desfăşoară reacţia de mai sus?

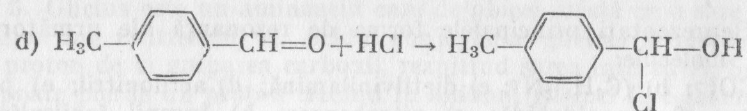
R: b) prima etapă; c) S_N1.

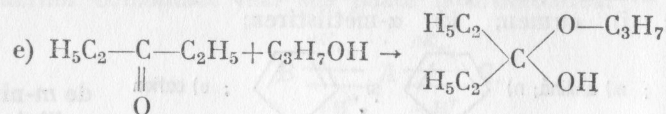
10. Scrieţi mecanismul următoarelor reacţii de adiţie la care participă compuşii carbonilici:

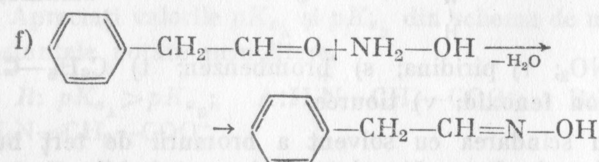
a) 

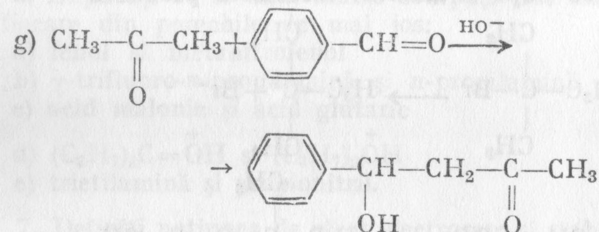
b) 

c) 

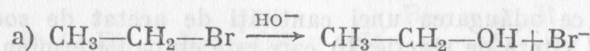


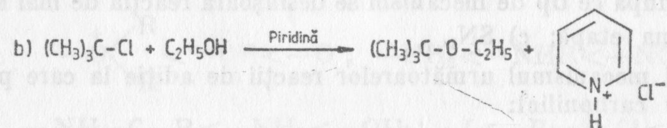


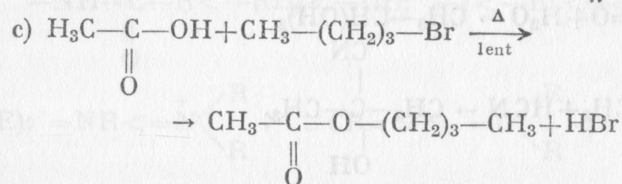


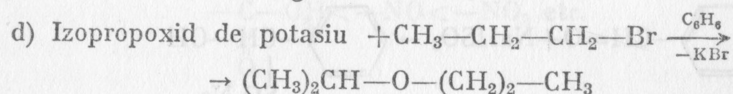


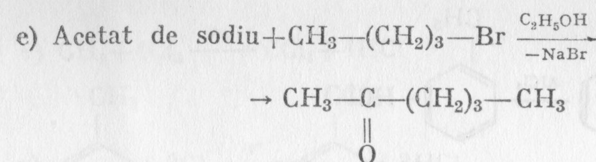
11. Redaţi mecanismele de reacţie pentru următoarele reacţii de substituţie, specificînd şi tipul acestora:

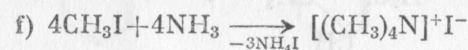


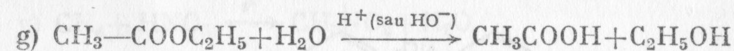


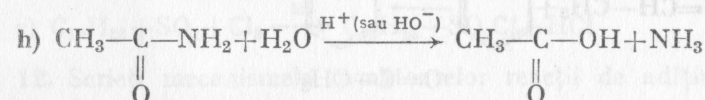


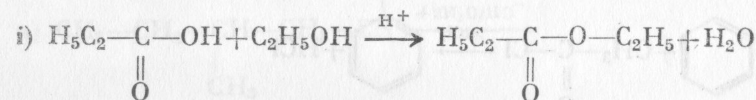


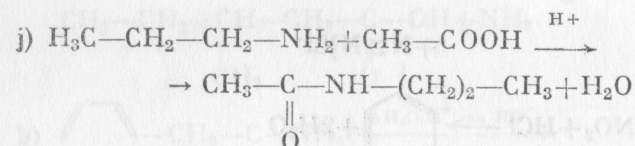


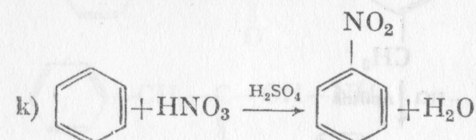


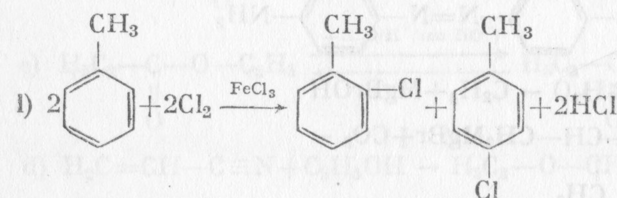


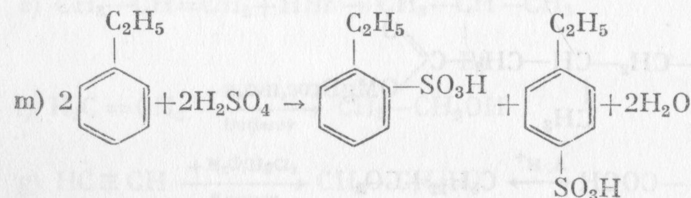


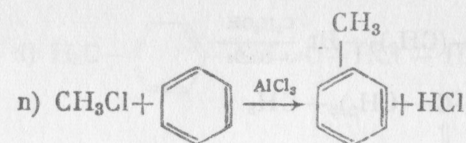


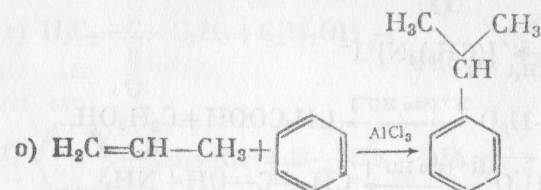


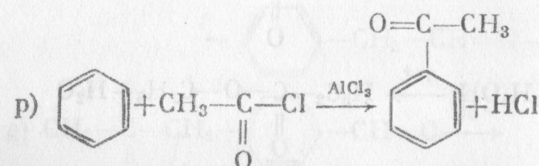


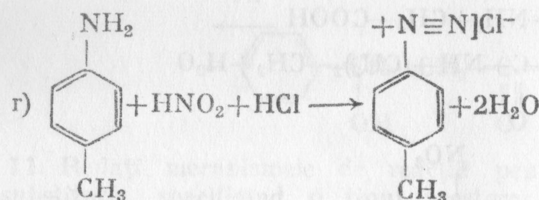


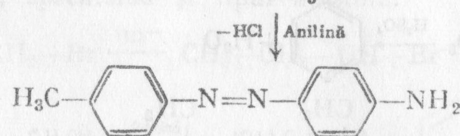


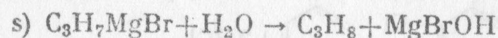


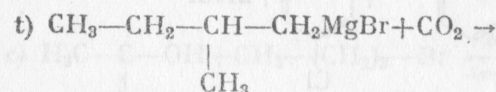


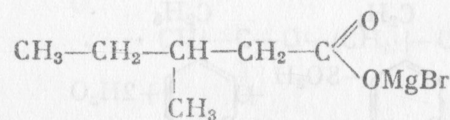


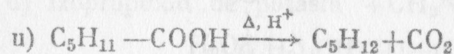


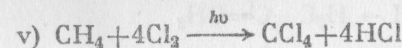


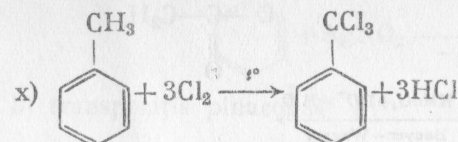


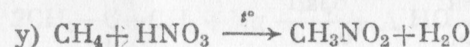


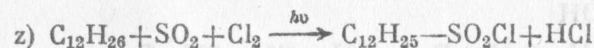




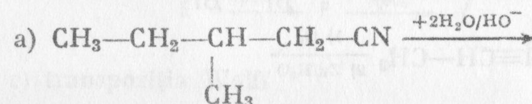


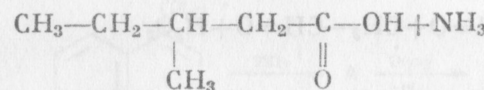


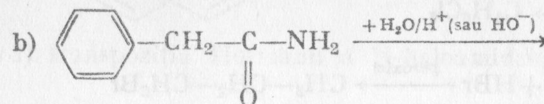


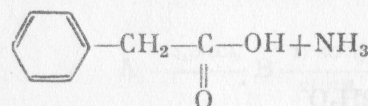


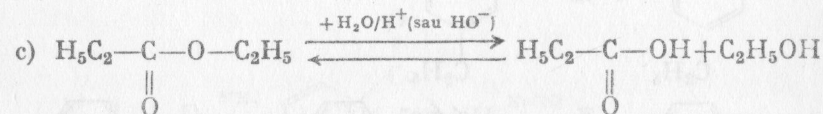
12. Scrieţi mecanismele următoarelor reacţii de adiţie:

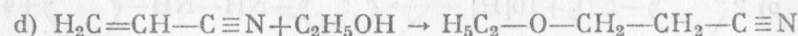


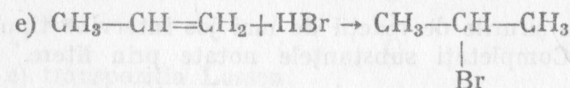


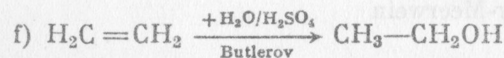


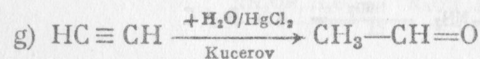


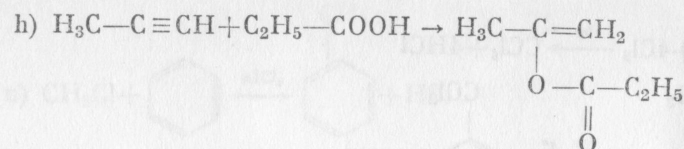


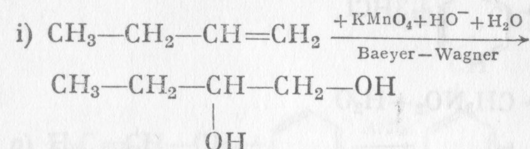


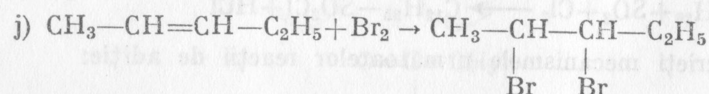


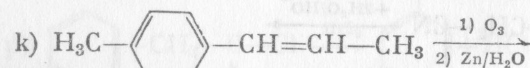


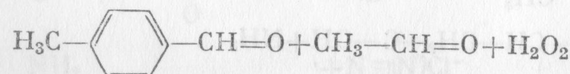


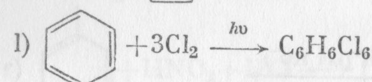


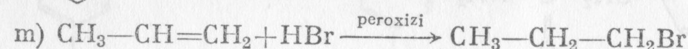


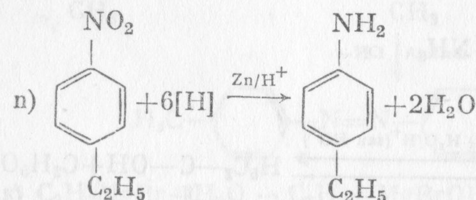


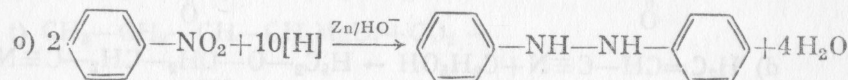






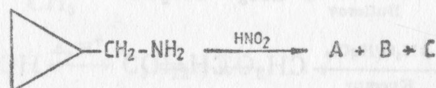


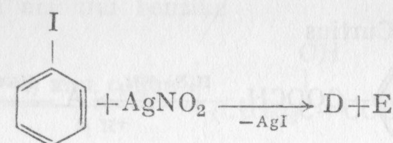




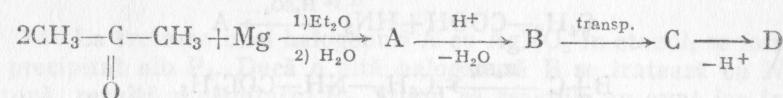
13. În fiecare din șirurile de reacții de mai jos intervine tipul de transpoziție indicat. Completați substanțele notate prin litere.

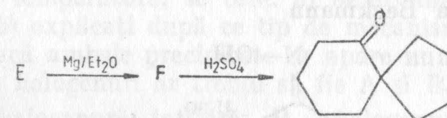
a) transpoziția Wagner-Meerwein



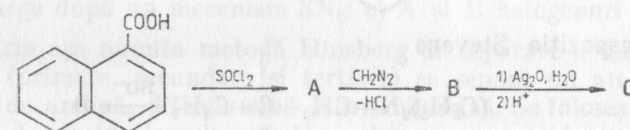


b) transpoziția pinacolică

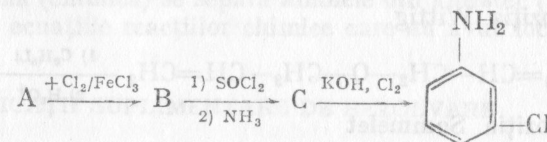


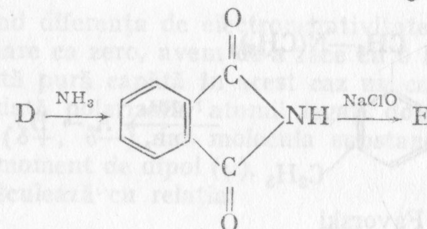


c) transpoziția Wolff

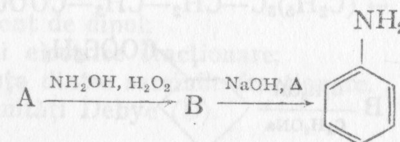


d) transpoziția Hofmann a N-haloamidelor

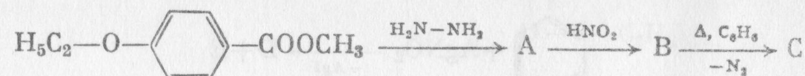




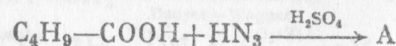
e) transpoziția Lossen

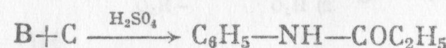


f) transpoziţia Curtius

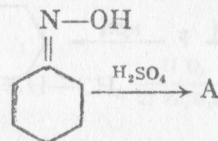


g) transpoziţia Schmidt

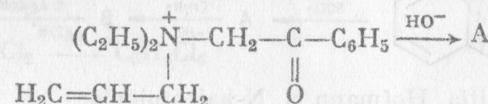




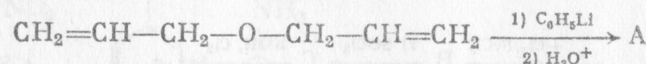
h) transpoziţia Beckmann



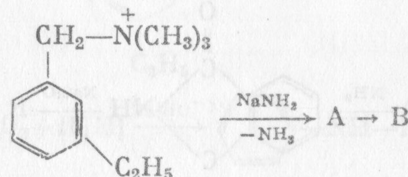
i) transpoziţia Stevens



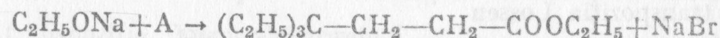
j) transpoziţia Wittig

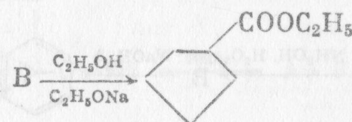


k) transpoziţia Sommelet

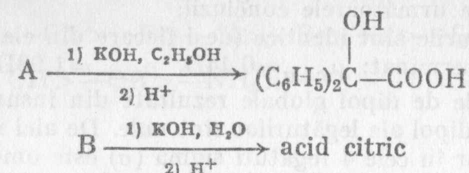


l) transpoziţia Favorski





m) transpoziţia acidului benzilic



14. La tratarea unei halogenuri A cu $AgNO_3$ în etanol, se formează un precipitat alb P_1. Dacă o altă halogenură B se tratează cu NaI în acetonă, rezultă precipitatul P_2. Ştiind că reacţiile au avut loc în condiţii normale de temperatură, se cere: a) determinaţi substanţele notate prin litere; b) explicaţi după ce tip de mecanisme decurg reacţiile de mai sus; c) dacă ambele precipitate ar apare numai după încălzire, indicaţi ce fel de halogenuri ar trebui să fie A şi B.

R: a) A — halogenură terţiară; B — halogenură primară; P_1 — AgCl; P_2 — NaBr sau NaCl; b) rc. 1) decurge după un mecanism SN_1; rc. 2) decurge după un mecanism SN_2; c) A şi B halogenuri secundare.

15. Prin aşa numita metodă Hinsberg de separare a unui amestec de amine (primare, secundare şi terţiare) se separă un amestec echimolecular de anilină, difenilamină şi trifenilamină. Se foloseşte ca agent de acilare: I — acid clorsulfonic; II — clorura unui acid organic monocarboxilic RCOCl. Se cere: a) care este principiul metodei Hinsberg?; b) sub ce formă (chimică) se separă aminele din amestec (în variantele I şi II). Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice care au avut loc.

3.3.2. INDICAŢII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE

1. Atunci cînd diferenţa de electronegativitate între atomii direct legaţi este mai mare ca zero, avem de-a face cu o legătură heterogenă. Legătura covalentă pură capătă în acest caz un caracter parţial ionic, ea apărînd cîteodată polarizată, atomii legaţi dobîndind sarcini electrice fracţionare ($\delta+$, $\delta-$), iar molecula substanţei organice respective prezintă un moment de dipol (μ).

Acesta se calculează cu relaţia:

$$\mu = e \cdot d$$

în care: μ — moment de dipol;
e — sarcini electrice fracţionare;
d — distanţa dintre sarcinile fracţionare.

şi se măsoară în unităţi Debye (D).

În ceea ce privește apariția acestuia la compușii clorurați ai metanului se pot trage următoarele concluzii:

— cînd legăturile sînt identice (deși fiecare din ele are un moment de dipol bine determinat: $\mu_{C-H}=0{,}44D$, $\mu_{C-Cl}=1{,}90D$) în cazul CH_4 și CCl_4, momentele de dipol globale rezultate din însumarea vectorială a momentelor de dipol ale legăturilor sînt nule. De aici rezultă că repartizarea electronilor în cele 4 legături sigma (σ) este omogenă;

— cînd legăturile nu sînt identice, în cazul CH_3Cl, CH_2Cl_2 și $CHCl_3$, legăturile noi formate (C—Cl) diferă de legăturile C—H inițiale (din CH_4). Fiind mai electronegativ, clorul atrage mai mult decît H dubletul de electroni al legăturii. Apare o deplasare de electroni în sensul clorului și în consecință un moment de dipol pentru moleculele respective.

2. Efectul inductiv se definește ca fiind interacția electronică intramoleculară care se manifestă prin deplasarea electronilor sigma (σ) între anumiți atomi ai moleculei compusului organic.

El poate fi:

— static (I_s) cînd există în molecule în mod permanent în starea lor fundamentală. În comparație cu hidrogenul, poate avea semnul + sau — după cum atomul sau gruparea de atomi care îl provoacă este respingătoare ($+I_s$) sau atrăgătoare ($-I_s$) de electroni:

$$R \rightarrow \underset{|}{\overset{|}{C}}- \qquad H-\underset{|}{\overset{|}{C}}- \qquad A \leftarrow \underset{|}{\overset{|}{C}}-$$

efect $+I_s$ efect $-I_s$

— dinamic (I_d) cînd apare temporar, în cazul cînd molecula compusului organic este activată. Semnul (+ sau —) acestuia depinde de necesitățile electronice ale reacției. Ordinea descrescătoare a unor grupări care prezintă acest efect poate fi una din următoarele:

— pentru efectul inductiv respingător de electroni (+I):

$$Zn^{2+}\ (\text{respectiv } Me^{x+}) > -\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 > -\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 > -CH_2-CH_3 > -CH_3 > \underset{I=0}{H}$$

sau: $R-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}^{\ominus}- > -O^{\ominus} > -S^{\ominus}$

— pentru efectul inductiv atrăgător de electroni (—I):

$$-NO_2 > -NO > -CN > -F > -Cl > -Br > -I > -COOR > -COR >$$
$$-OH > -OR > -NH_2 > -SH > -SR > \underset{I=0}{H}$$

sau:

$$R_2O^{\oplus}- > R_2S^{\oplus}- > R_2N^{\oplus}= > R_3N^{\oplus}-$$

sau:

$$\equiv N > =NR > -NR_2 > -NH_2 > -SH$$

sau:

$$-C\equiv CH > -CH=CH_2 > -C_6H_5.$$

3. Ordinea tăriei acizilor carboxilici este în funcție de efectul inductiv al grupelor de atomi legate de gruparea carboxil (—COOH). Cu cît efectul inductiv atrăgător de electroni (—I) este mai mare, cu atît protonul de la gruparea carboxil (—COOH) se poate desprinde (ioniza) mai ușor, acidul respectiv fiind considerat acid tare. Dacă, în schimb, aceste grupe de atomi prezintă efect inductiv respingător de electroni (+I), cu cît acesta este mai mare, ionizarea este mai slabă, acidul respectiv fiind considerat acid slab.

Ținînd cont de aceste afirmații, se vor obține următoarele scări ale tăriilor acizilor de mai jos:

a) $CH_3 \rightarrow \underset{\underset{CH_3}{\uparrow}}{CH} \rightarrow COOH < CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow COOH <$

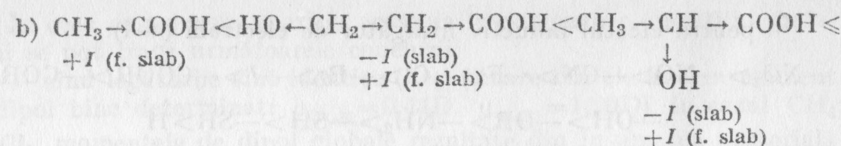
$+I$ (apreciabil) $+I$

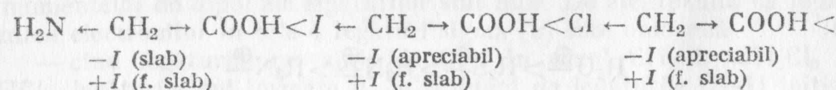
$CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow COOH < CH_3 \rightarrow COOH < C_6H_5(\leftarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow COOH) <$

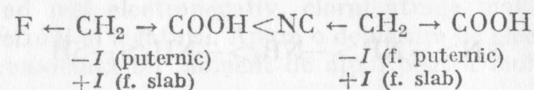
$+I$ $+I$ (slab) $-I$ (puternic) $+I$ (slab)

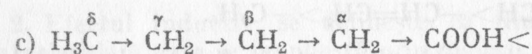
$C_6H_5 \rightarrow COOH$

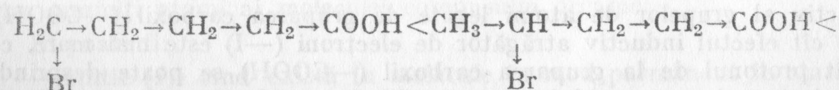
$-I$ (puternic)

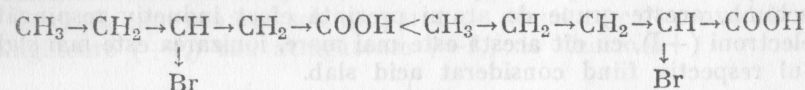








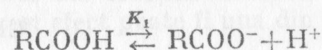




4. a) Acizii maleic și fumaric sînt izomeri geometrici.

b) Diferența între K_{a_1} și K_{a_2} este efectul grupării carboxilice cu sarcină negativă ($—COO^-$) sau anionului carboxil.

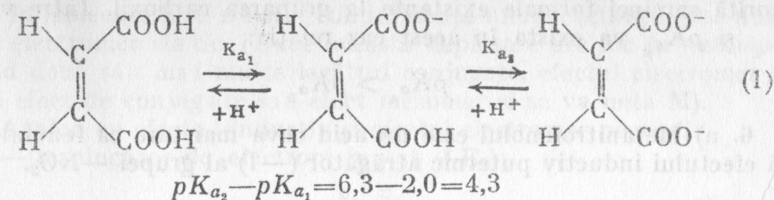
Atunci cînd are loc prima treaptă de ionizare (K_{a_1}) în imediata vecinătate a grupei —COOH care ionizează trecînd în COO^- și H^+:



se găsește o grupă —COOH (cealaltă grupă carboxil a acidului organic dicarboxilic) care posedă un efect puternic atrăgător de electroni (—I). Datorită acestei cauze putem spune că R—COOH în cazul acesta (în prima treaptă de ionizare) este un acid tare.

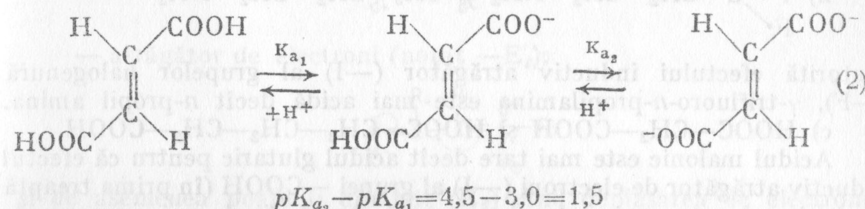
Atunci cînd are loc a doua treaptă de ionizare, gruparea —COOH care trece în $—COO^-$ și H^+ conform reacției (1) sau (2) (vezi pct. c) are în imediata ei vecinătate o grupare anionică $—COO^-$ (rezultată în prima treaptă de ionizare) cu efect inductiv donor de electroni (+I), care face ca acidul $HOOC—CH{=}CH—COO^-$ să fie un acid slab. Prin urmare $K_{a_2}<K_{a_1}$, iar $pK_{a_1}<pK_{a_2}$.

c) Acidul maleic (izomerul *cis*) ionizează conform reacției (1):



$pK_{a_2}-pK_{a_1}=6,3-2,0=4,3$

Acidul fumaric (izomerul trans) ionizează după reacția (2):



$pK_{a_2}-pK_{a_1}=4,5-3,0=1,5$

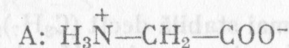
Variația diferenței dintre pK_a-urile celor doi acizi organici dicarboxilici se prezintă astfel:

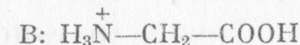
$\Delta_{pK_a \text{ acid maleic}} > \Delta_{pK_a \text{ acid fumaric}}$ (4,3>1,5).

Aceasta, datorită efectului primului anion asupra formării celui de-al doilea.

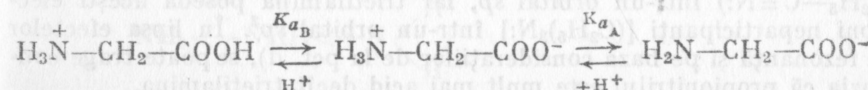
În acidul maleic (izomerul cis) primul anion este apropiat de cel de-al doilea. Această vecinătate forțată provoacă o diferență mai mare între valorile pK_a decît la acidul fumaric (izomerul trans) în care grupările respective sînt mai îndepărtate.

5. Substanțele notate prin litere sînt:





Schema va fi deci:

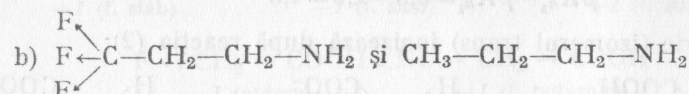


Acidul conjugat al glicinei, B, este un acid destul de tare (pK_{a_B} = =2,4) datorită efectului atrăgător de electroni al sarcinei pozitive formale de la atomul de azot.

În schimb amfionul A, este un acid destul de slab (pK_{a_A} =8,8) datorită sarcinei formale existente la gruparea carboxil. Între valorile pK_{a_A} și pK_{a_B} va exista în acest caz relația:

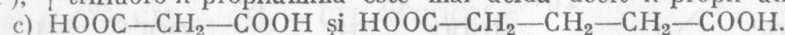
$$pK_{a_A} > pK_{a_B}$$

6. a) Metanitrofenolul este un acid ceva mai tare ca fenolul datorită efectului inductiv puternic atrăgător (—I) al grupei $—NO_2$.



b) $F_3C—CH_2—CH_2—NH_2$ și $CH_3—CH_2—CH_2—NH_2$

Datorită efectului inductiv atrăgător (—I) al grupelor halogenură (—F), γ-trifluoro-*n*-propilamina este mai acidă decît *n*-propil amina.



c) $HOOC—CH_2—COOH$ și $HOOC—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$.

Acidul malonic este mai tare decît acidul glutaric pentru că efectul inductiv atrăgător de electroni (—I) al grupei —COOH (în prima treaptă de ionizare) este mai puternic, această grupă fiind mai aproape de grupa —COOH care urmează să ionizeze.

d) Se știe că procentul de caracter *s* crește o dată cu nesaturarea. Deoarece electronii *s* sînt mai puternic legați de nucleu decît electronii *p*, este firesc ca electronii din orbitalii care au un grad mai mare de caracter *s* să fie mult mai puternic legați și astfel mai puțin disponibili de a lega reactanți externi, cum ar fi protonii.

Invers, se poate spune că deoarece formarea legăturii este mai slabă, există un caracter *s* mai pronunțat; acidul conjugat este destabilizat de asemenea cazuri de nesaturare.

Aceste considerații sînt valabile numai în cazurile în care nu intervin efecte de rezonanță (electromere).

Acestea fiind spuse, este simplu de intuit că baza conjugată a cetonei $(C_3H_7)_2C{=}\overset{+}{O}H$ este mai stabilă decît $(C_3H_7)_2\overset{+}{O}H$, deoarece perechea de electroni este sp^2. Deci, cetona protonată este un acid mai tare decît $(C_3H_7)_2\overset{+}{O}H$.

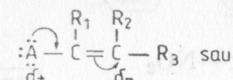
e) Propionitrilul posedă electronii neparticipanți de la azot ($C_2H_5—C{\equiv}N:$) într-un orbital *sp*, iar trietilamina posedă acești electroni neparticipanți [$(C_2H_5)_3N:$] într-un orbital sp^3. În lipsa efectelor de rezonanță și pe baza considerațiilor de la pct. d), se poate trage concluzia că propionitrilul este mult mai acid decît trietilamina.

7. Efectul electromer (E) reprezintă acea interacție electronică intramoleculară care implică deplasarea de electroni pi (π) dintr-o legătură multiplă spre unul din atomii ce aparțin legăturii.

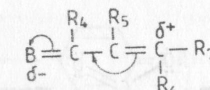
Dacă E constituie o deplasare permanentă de electroni π, evidențiată în molecule care nu sînt sub influența unor reactanți, el se numește efect electromer static. (Dacă această deplasare are loc în sisteme conținînd două sau mai multe legături conjugate, efectul electromer se va numi efect de conjugare sau efect mezomer și se va nota M).

Analog cu efectul inductiv și efectul electromer poate fi:

— respingător de electroni (notat $+E_s$):

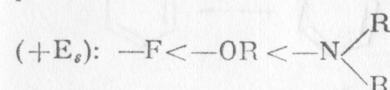


— atrăgător de electroni (notat $—E_s$):

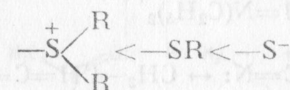


și de asemenea poate fi dinamic (E_d) cînd deplasarea de electroni se produce sub influența unui reactant străin. În cazul efectului electromer (+E) intervine conjugarea electronilor *p* cu cei π (conjugare *p*—π), pe cînd în cazul efectului electromer (—E) intervine conjugarea electronilor π ai sistemului nesaturat cu cei ai dublei legături de la grupa funcțională ce provoacă efectul (conjugare π—π).

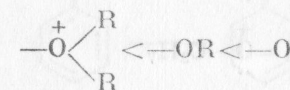
Mai jos se dă ordinea crescătoare în care pot fi așezate în serie unele grupări mai frecvent întîlnite în chimia organică, grupări care prezintă acest efect.



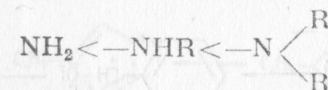
($+E_s$): $—F < —OR < —NR_2$



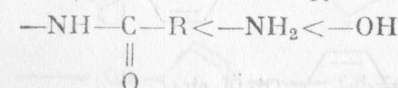
$—\overset{+}{S}R_2 < —SR < —S^-$



$—\overset{+}{O}R_2 < —OR < —O^-$



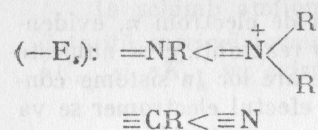
$NH_2 < —NHR < —NR_2$



$—NH—C(=O)—R < —NH_2 < —OH$

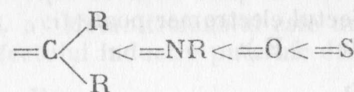


$—I < —Br < —Cl < —F$ etc.

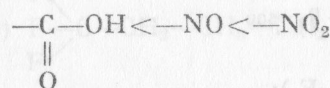


$(-E_s)$: $=NR < =\overset{+}{N}R_2$

$\equiv CR < \equiv N$

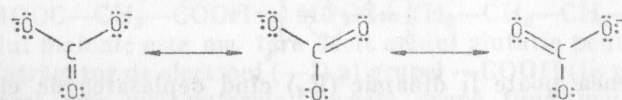


$=C(R)_2 < =NR < =O < =S$

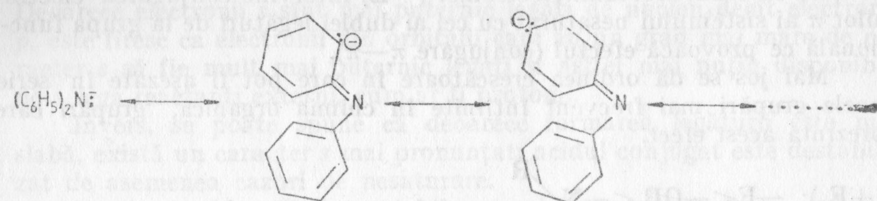


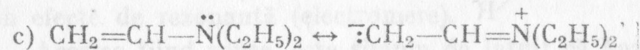
$-C(=O)-OH < -NO < -NO_2$

8. a)

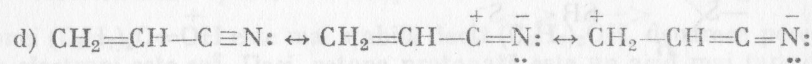


b)

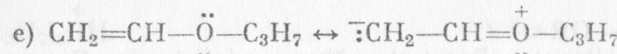




c) $CH_2{=}CH{-}N(C_2H_5)_2 \leftrightarrow \bar{:}CH_2{-}CH{=}\overset{+}{N}(C_2H_5)_2$

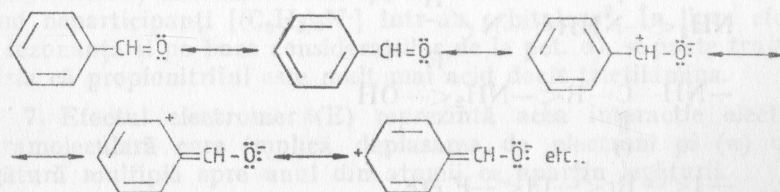


d) $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N: \leftrightarrow CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}{=}\overset{-}{N}: \leftrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}CH{=}C{=}\overset{-}{N}:$

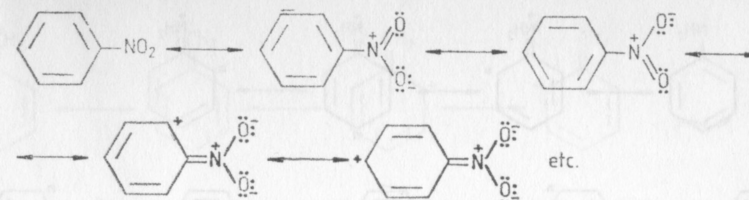


e) $CH_2{=}CH{-}\ddot{O}{-}C_3H_7 \leftrightarrow \bar{:}CH_2{-}CH{=}\overset{+}{O}{-}C_3H_7$

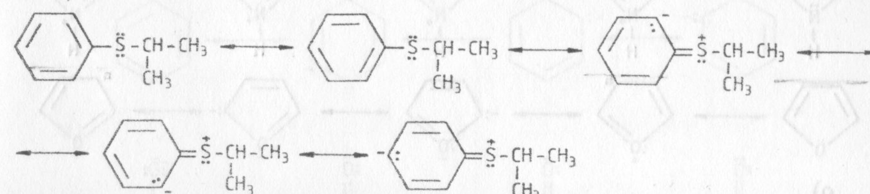
f)



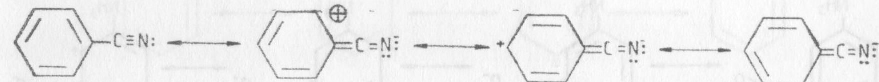
g)



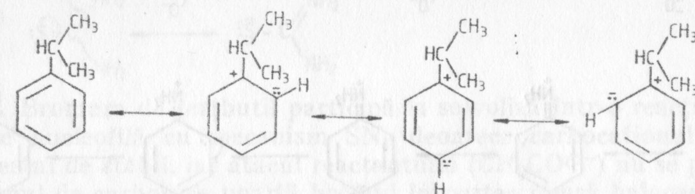
h)



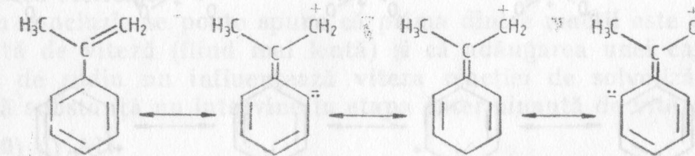
i)



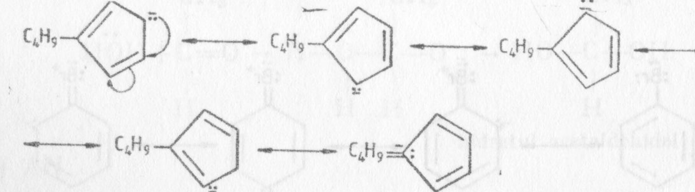
j)



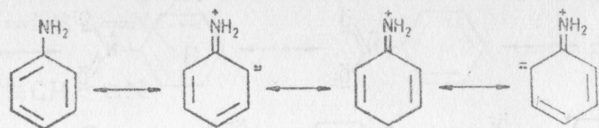
k)



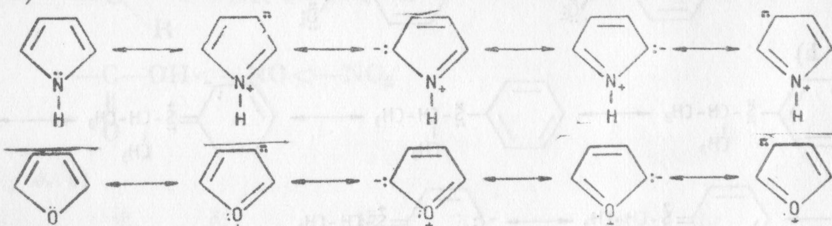
l)



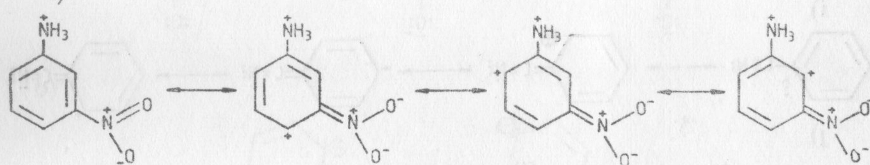
m)



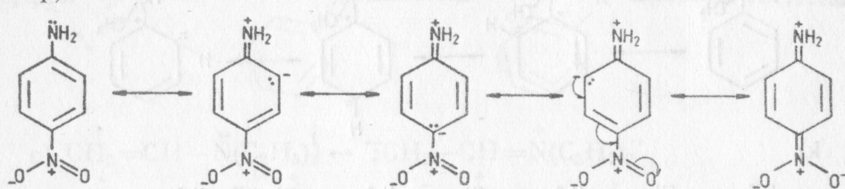
n)



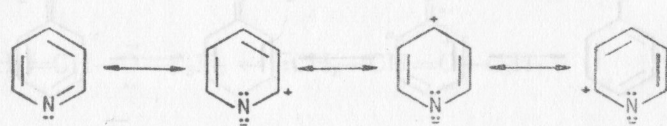
o)



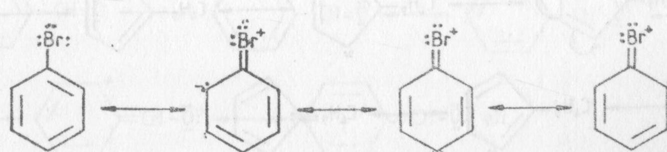
p)



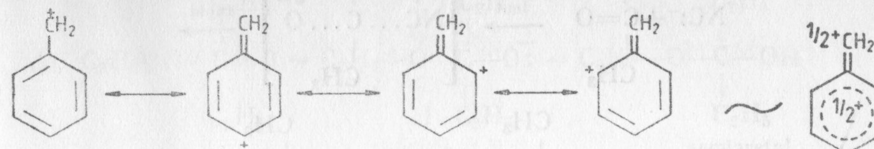
r)

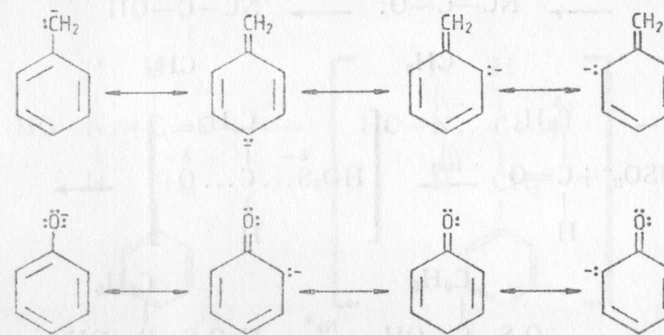


s)



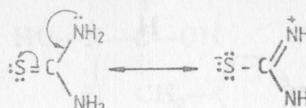
t)





u)

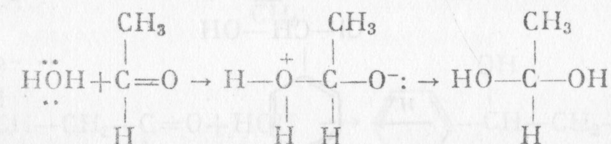
v)



9. Bromura de terţbutil participă la solvoliză într-o reacţie de substituţie nucleofilă cu mecanism SN_1 deoarece carbocationul terţbutil este destul de stabil, iar atacul reactantului (CH_3COO^-) nu se poate face la atomul de carbon ce poartă bromul în partea opusă halogenului (împiedicarea sterică).

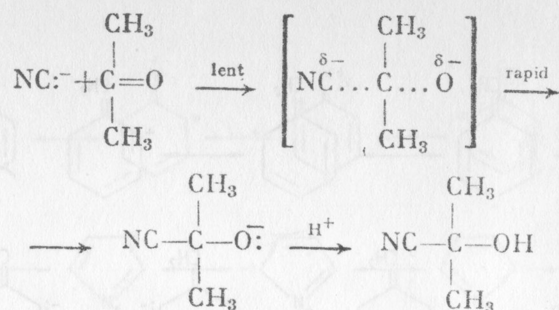
În concluzie se poate spune că prima dintre reacţii este cea determinantă de viteză (fiind mai lentă) şi că adăugarea unei cantităţi de acetat de sodiu nu influenţează viteza reacţiei de solvoliză deoarece această substanţă nu intervine în etapa determinantă de viteză.

10) a) AN

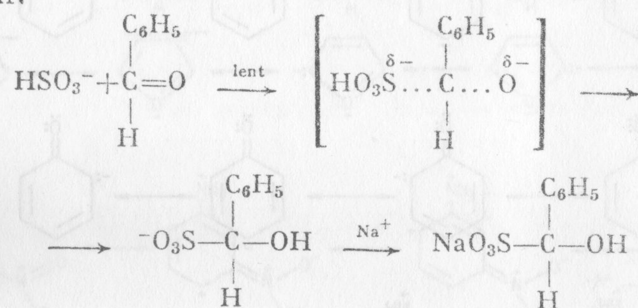


hidratul acetaldehidei

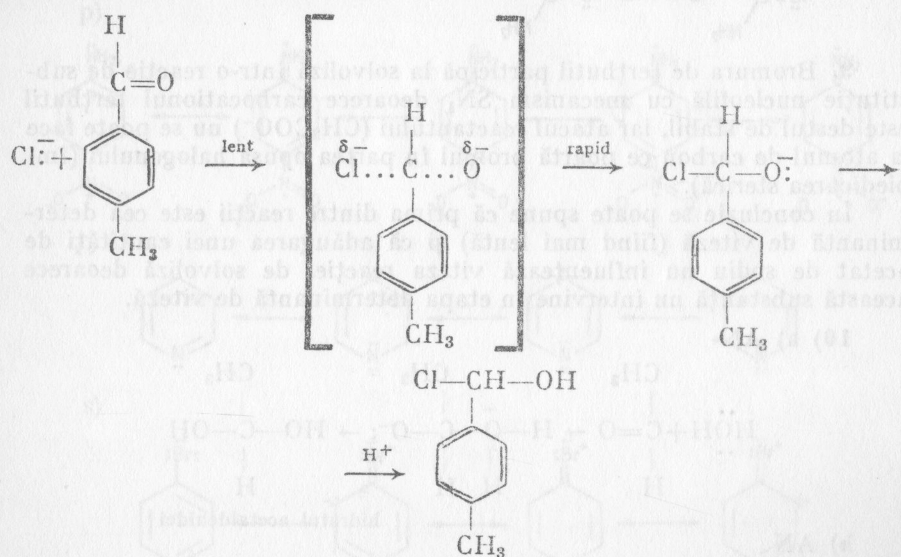
b) AN



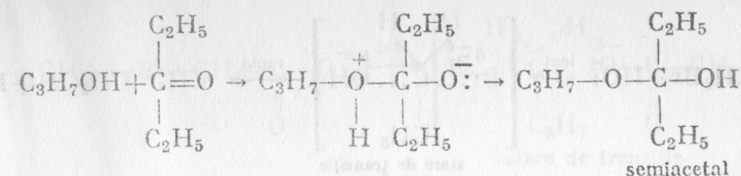
c) AN



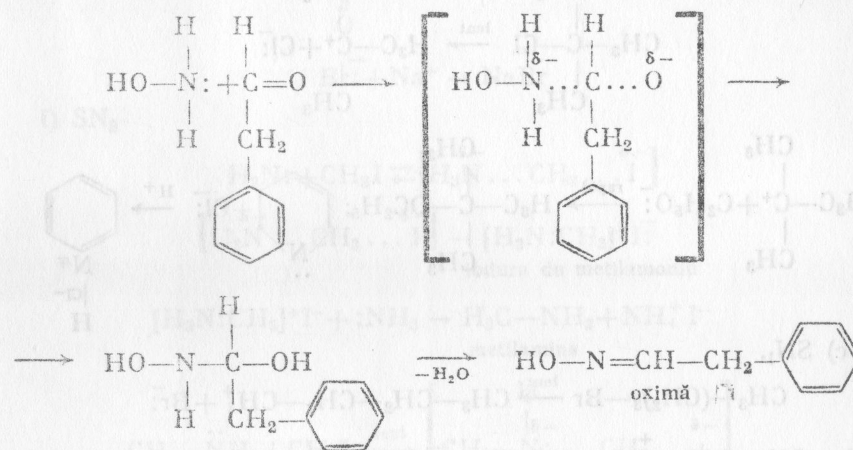
d) AN



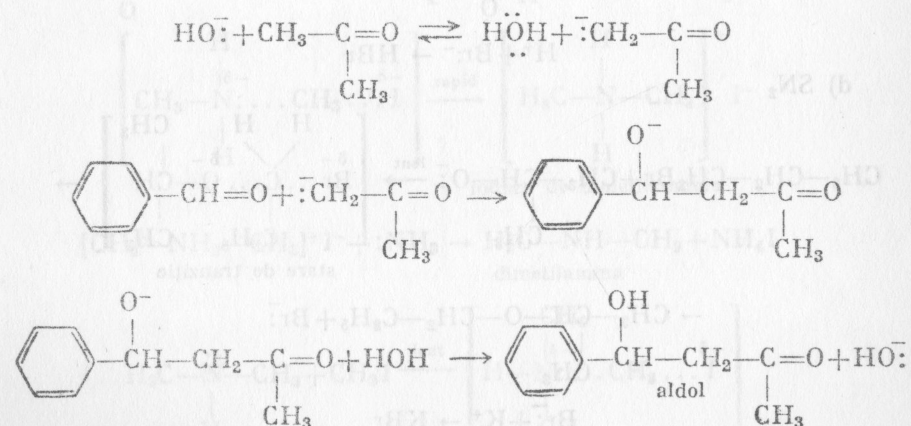
e) AN



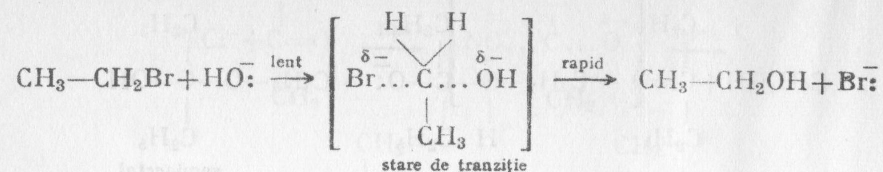
f)



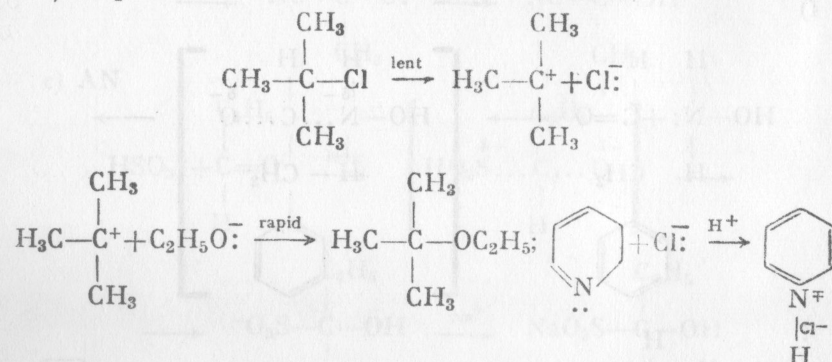
g) AN



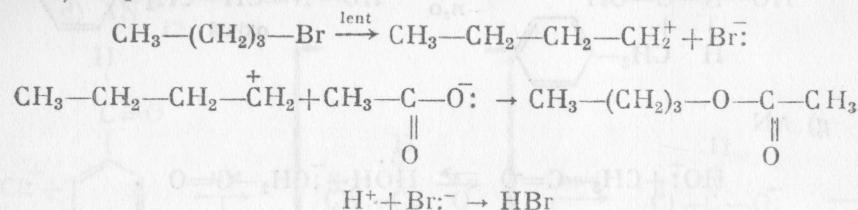
11. a) SN_2



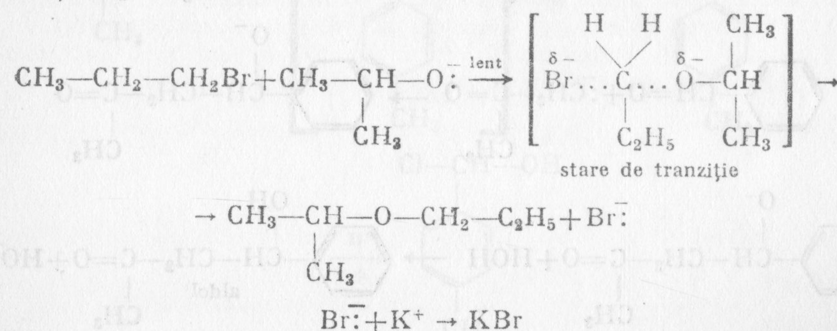
b) SN_1.



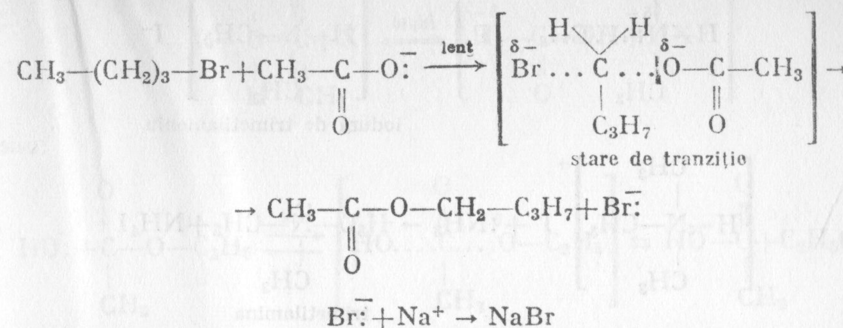
c) SN_1.



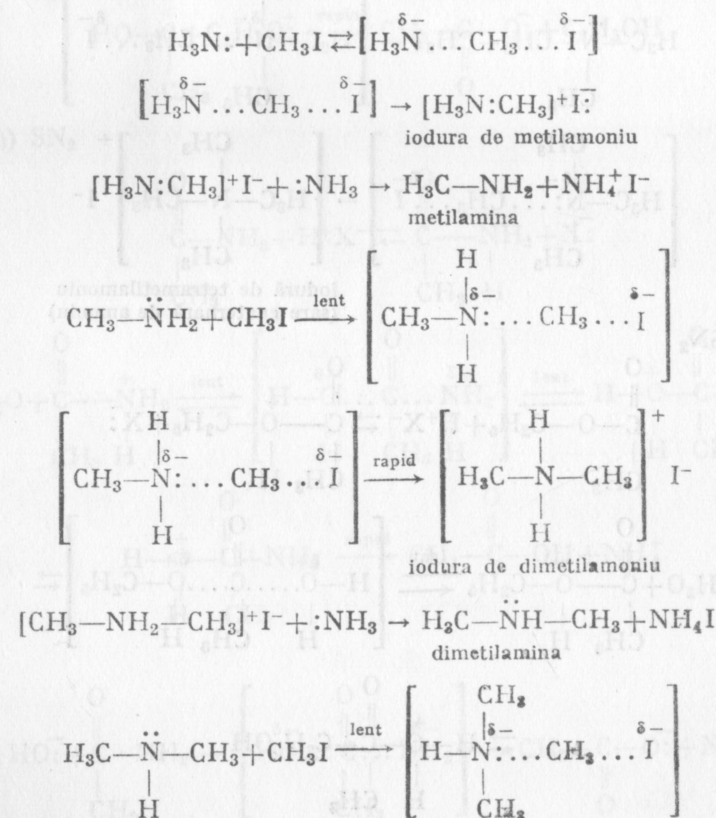
d) SN_2

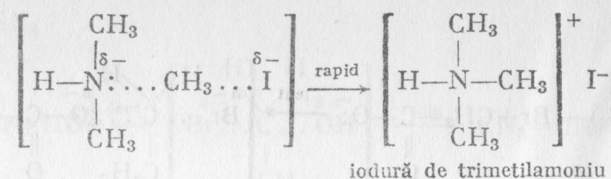


e) SN_2

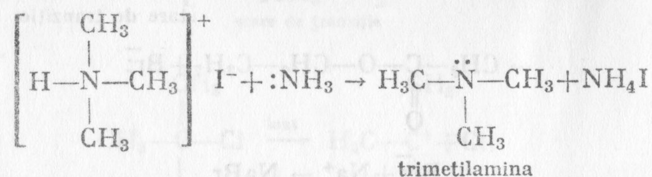


f) SN_2

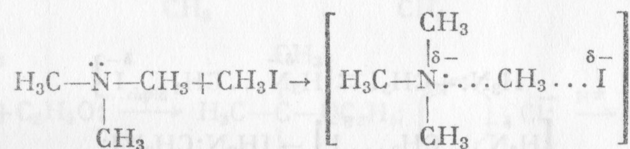


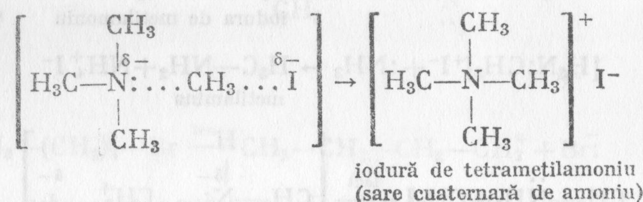


iodură de trimetilamoniu



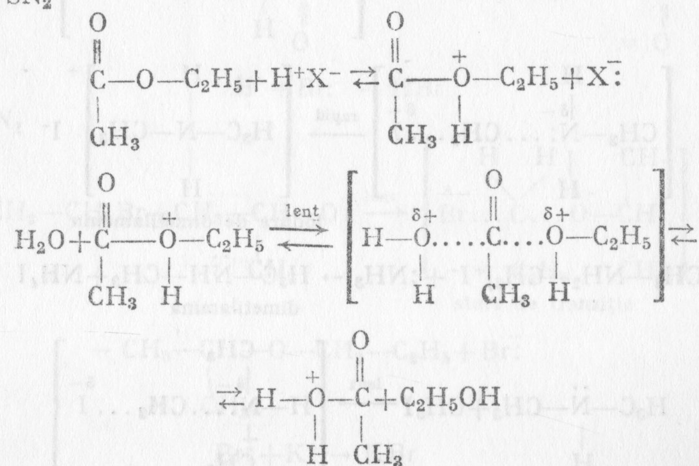
trimetilamina

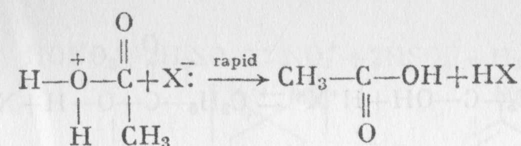




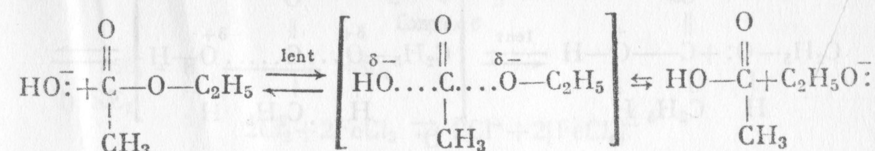
iodură de tetrametilamoniu (sare cuaternară de amoniu)

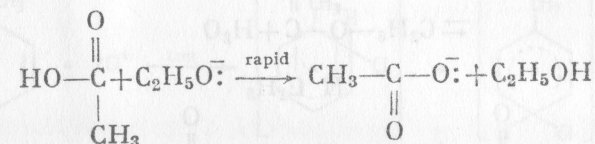
g) SN_2



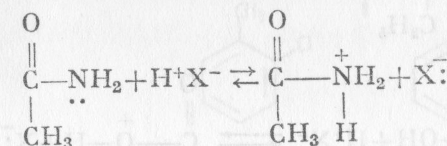


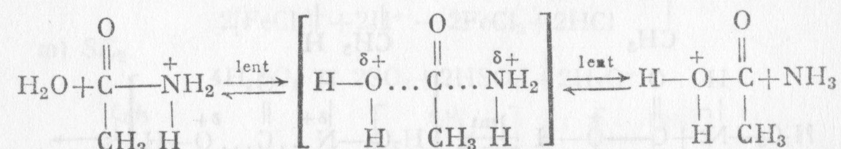
sau:

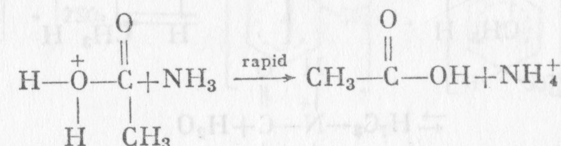




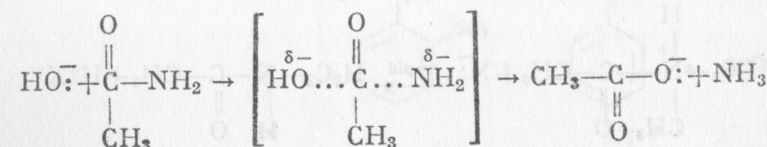
h) SN_2



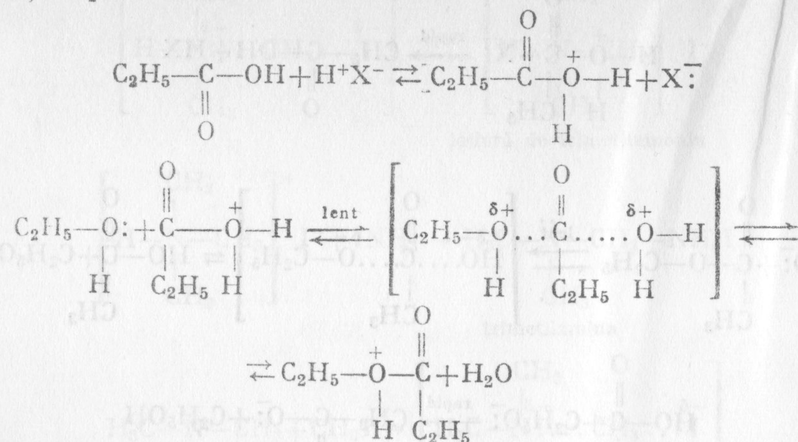


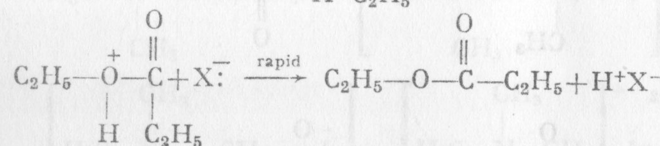


sau:

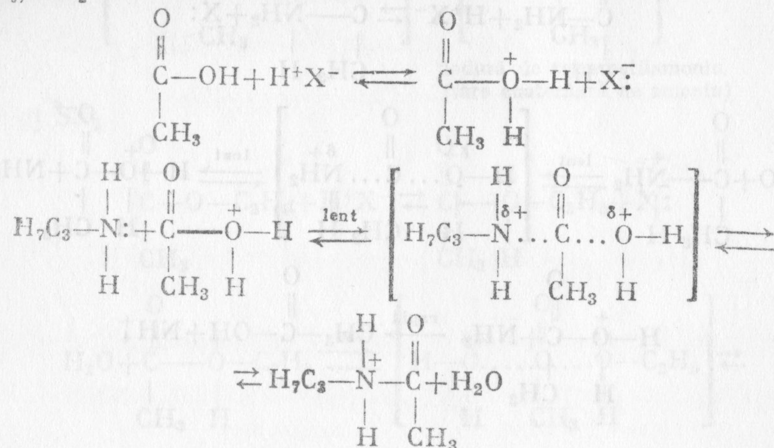


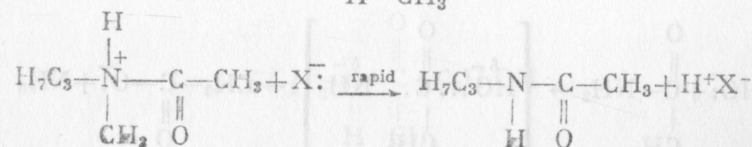
i) SN_2



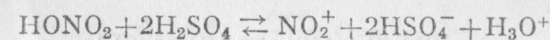


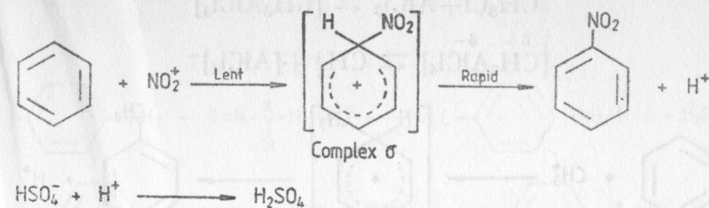
j) SN_2



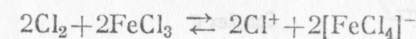


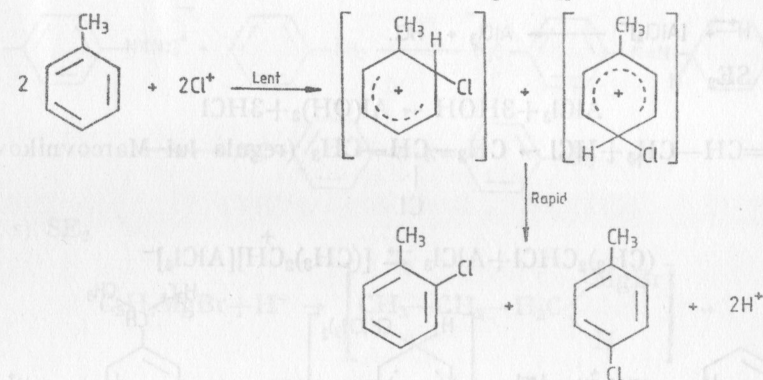
k) SE_2

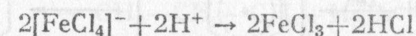




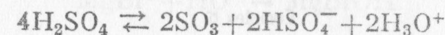
l) SE_2

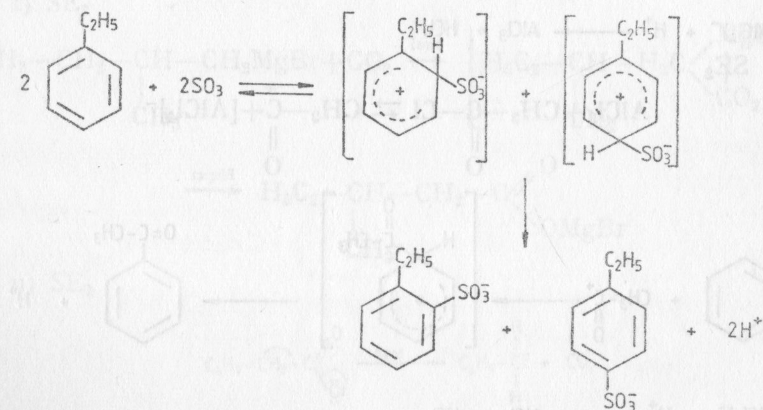




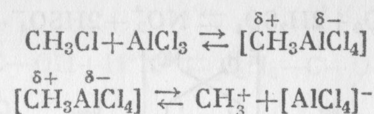


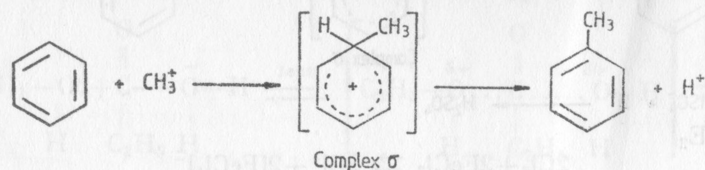
m) SE_2

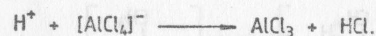




n) SE_2

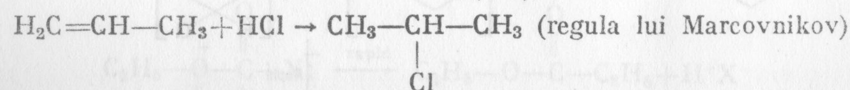


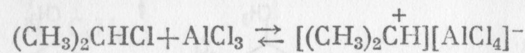


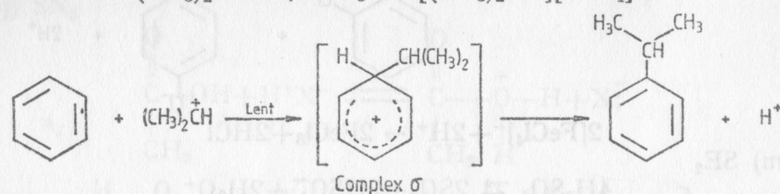


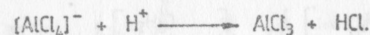
o) SE_2



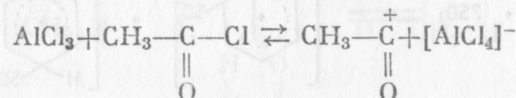


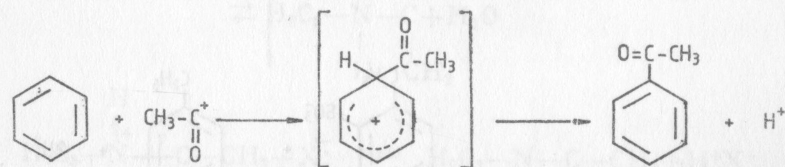


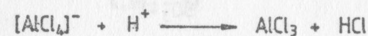




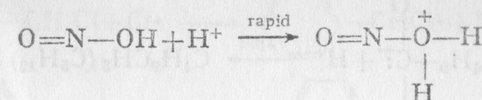
p) SE_2

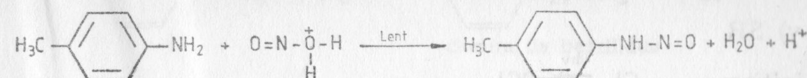


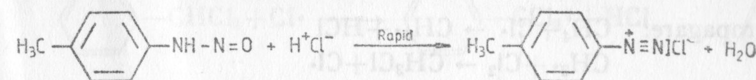


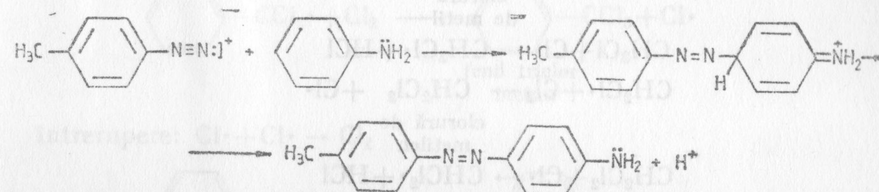


r) SE_2

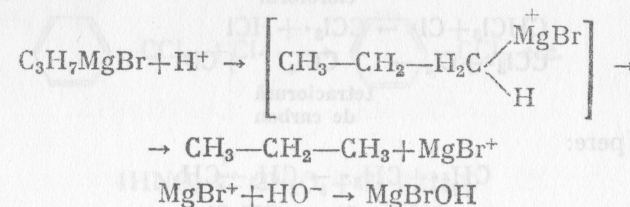




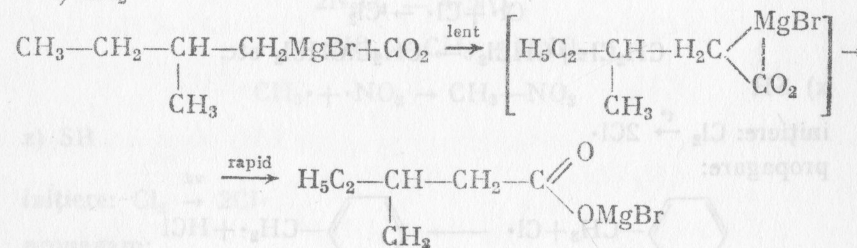




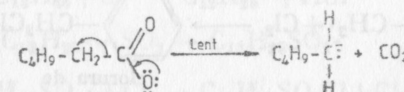
s) SE_2

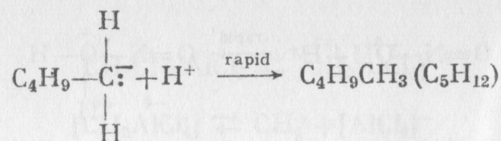


t) SE_2



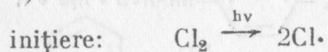
u) SE_1



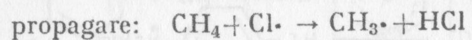


$$C_4H_9-\overset{\overset{\large H}{|}}{\underset{\underset{\large H}{|}}{C}}: + H^+ \xrightarrow{rapid} C_4H_9CH_3\ (C_5H_{12})$$

v) SR



inițiere: $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$

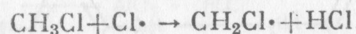


propagare: $CH_4 + Cl\cdot \rightarrow CH_3\cdot + HCl$

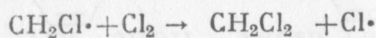


$CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$

clorură de metil

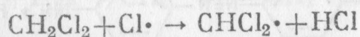


$CH_3Cl + Cl\cdot \rightarrow CH_2Cl\cdot + HCl$

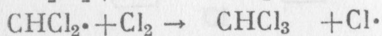


$CH_2Cl\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + Cl\cdot$

clorură de metilen



$CH_2Cl_2 + Cl\cdot \rightarrow CHCl_2\cdot + HCl$



$CHCl_2\cdot + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + Cl\cdot$

cloroform



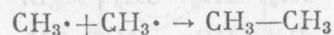
$CHCl_3 + Cl\cdot \rightarrow CCl_3\cdot + HCl$



$CCl_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + Cl\cdot$

tetraclorură de carbon

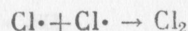
întrerupere:



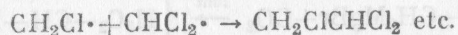
$CH_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_3-CH_3$



$CH_3\cdot + Cl\cdot \rightarrow CH_3Cl$

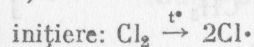


$Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$



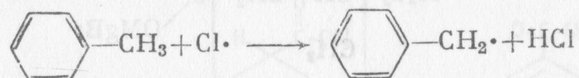
$CH_2Cl\cdot + CHCl_2\cdot \rightarrow CH_2ClCHCl_2$ etc.

x) SR

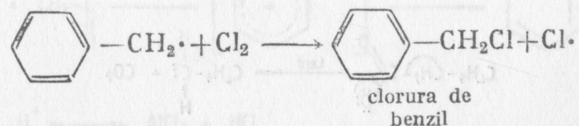


inițiere: $Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Cl\cdot$

propagare:

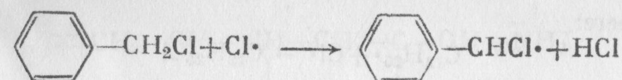


$C_6H_5-CH_3 + Cl\cdot \longrightarrow C_6H_5-CH_2\cdot + HCl$

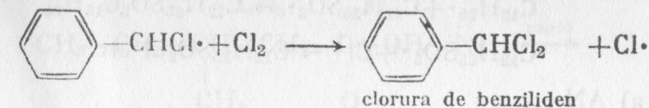


$C_6H_5-CH_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2Cl + Cl\cdot$

clorura de benzil

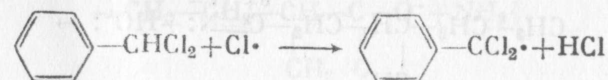


$C_6H_5-CH_2Cl + Cl\cdot \longrightarrow C_6H_5-CHCl\cdot + HCl$

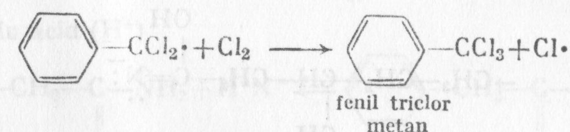


$C_6H_5-CHCl\cdot + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5-CHCl_2 + Cl\cdot$

clorura de benziliden

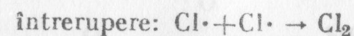


$C_6H_5-CHCl_2 + Cl\cdot \longrightarrow C_6H_5-CCl_2\cdot + HCl$

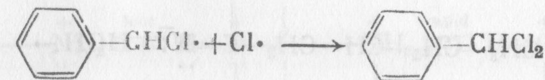


$C_6H_5-CCl_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5-CCl_3 + Cl\cdot$

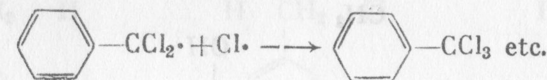
fenil triclor metan



întrerupere: $Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$

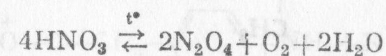


$C_6H_5-CHCl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow C_6H_5-CHCl_2$

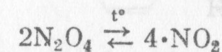


$C_6H_5-CCl_2\cdot + Cl\cdot \longrightarrow C_6H_5-CCl_3$ etc.

y) SR



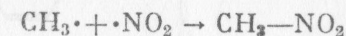
$$4HNO_3 \overset{t^\circ}{\rightleftarrows} 2N_2O_4 + O_2 + 2H_2O$$



$$2N_2O_4 \overset{t^\circ}{\rightleftarrows} 4\cdot NO_2$$

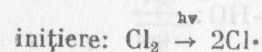


$$CH_4 + \cdot NO_2 \rightarrow CH_3\cdot + HNO_2$$



$$CH_3\cdot + \cdot NO_2 \rightarrow CH_3-NO_2$$

z) SR

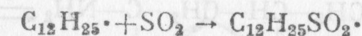


inițiere: $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$

propagare:



$$C_{12}H_{26} + Cl\cdot \rightarrow C_{12}H_{25}\cdot + HCl$$



$$C_{12}H_{25}\cdot + SO_2 \rightarrow C_{12}H_{25}SO_2\cdot$$



$$C_{12}H_{25}SO_2\cdot + Cl_2 \rightarrow C_{12}H_{25}SO_2Cl + Cl\cdot$$

Întrerupere:

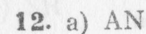
$$C_{12}H_{25}\cdot + Cl\cdot \rightarrow C_{12}H_{25}Cl$$

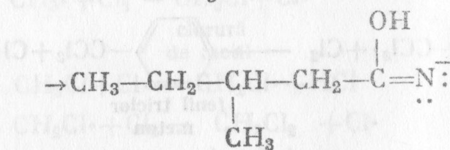


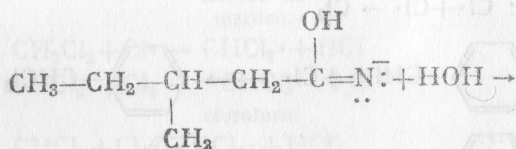
$$C_{12}H_{25}\cdot + C_{12}H_{25}SO_2\cdot \rightarrow C_{12}H_{25}SO_2C_{12}H_{25}$$

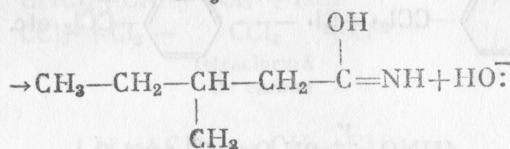
$$C_{12}H_{25}SO_2\cdot + Cl\cdot \rightarrow C_{12}H_{25}SO_2Cl \text{ etc.}$$

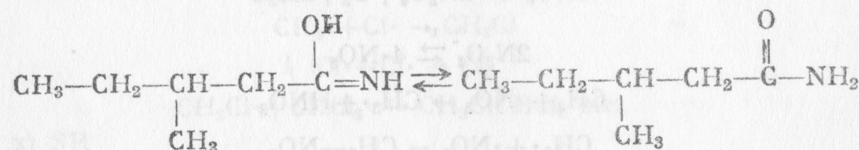
12. a) AN

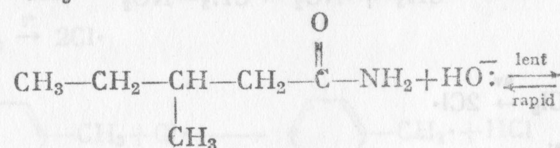


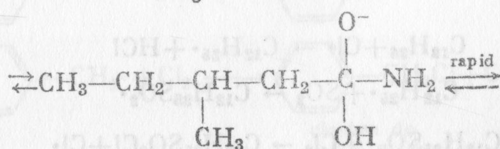


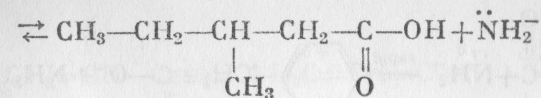


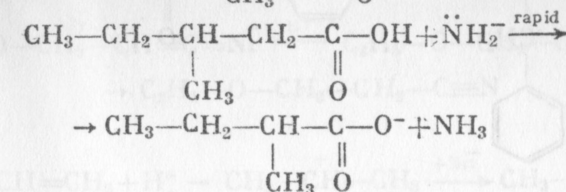






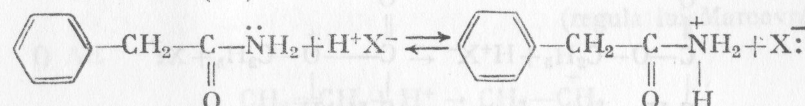


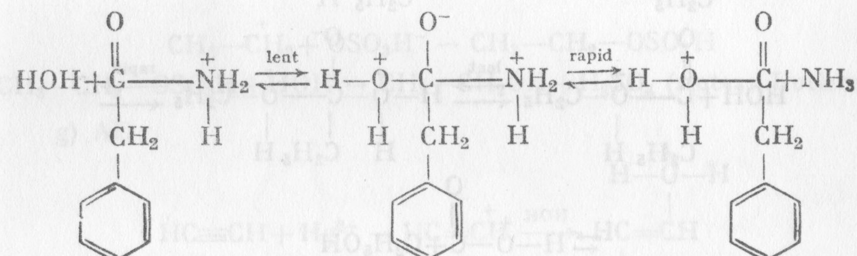


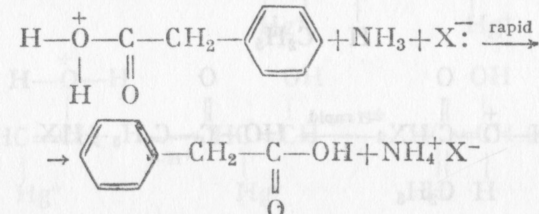


b) AN

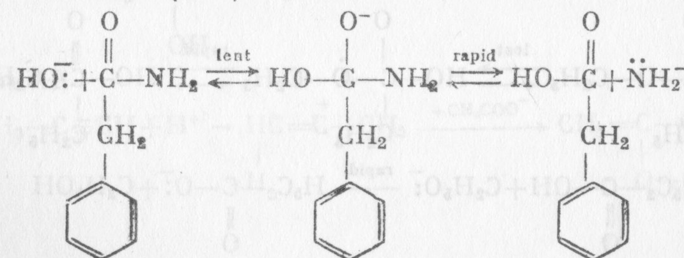
— mediu acid (H^+)

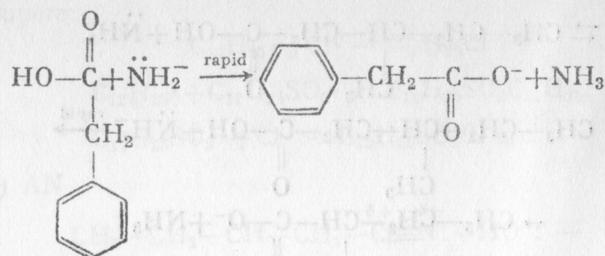




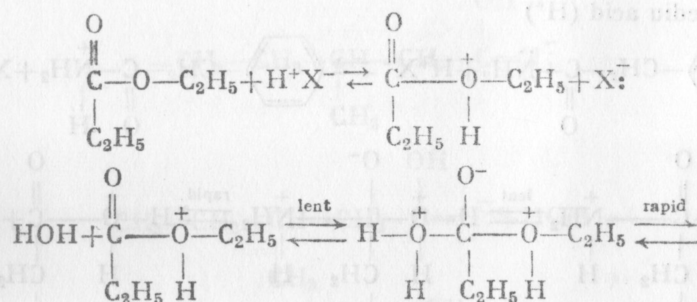


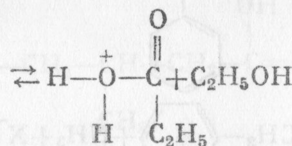
— mediu bazic (HO^-)

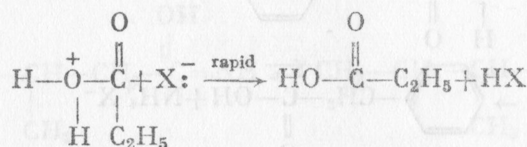




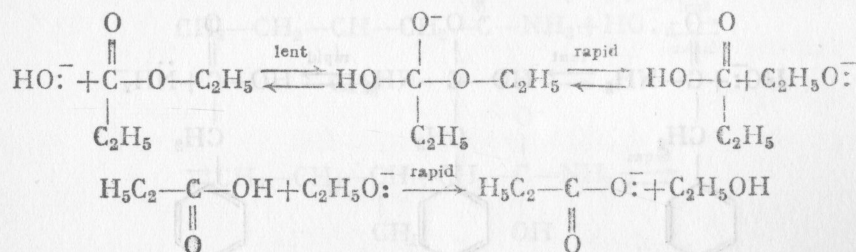
c) AN
— mediu acid (H^+)



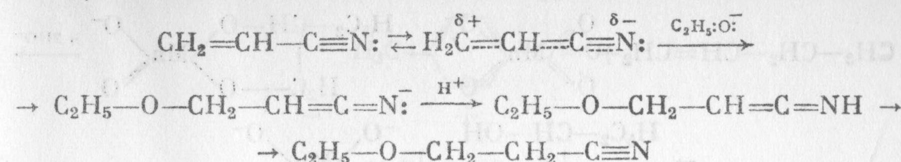




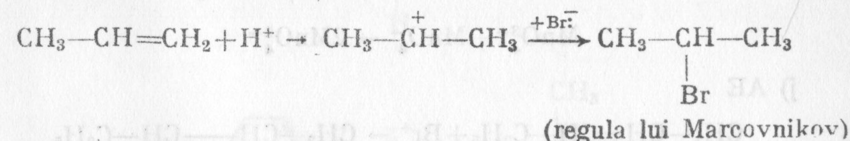
— mediu bazic (HO^-)



d) AN



e) AE



(regula lui Marcovnikov)

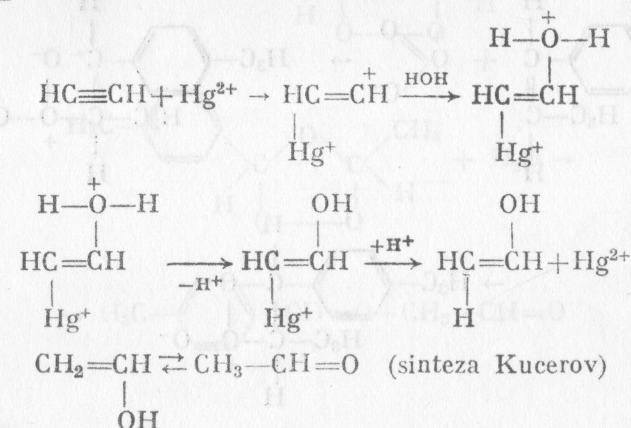
f) AE

$$CH_2{=}CH_2 + H^+ \rightarrow CH_3{-}\overset{+}{C}H_2$$

$$CH_3{-}\overset{+}{C}H_2 + OSO_3H^- \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}OSO_3H$$

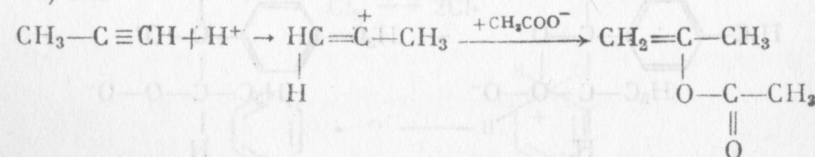
$$CH_3{-}CH_2{-}OSO_3H + HOH \rightarrow CH_3{-}CH_2OH + H_2SO_4$$ (sinteza Butlerov)

g) AE

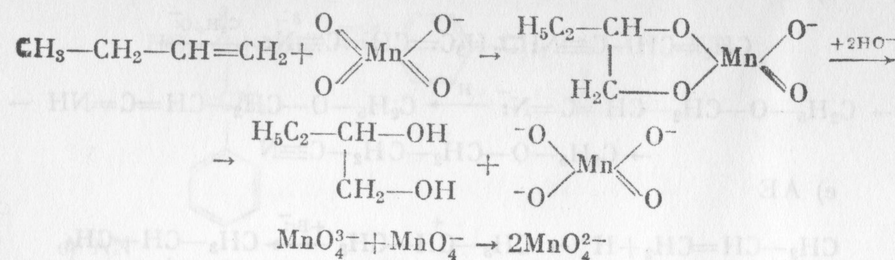


(sinteza Kucerov)

h) AE

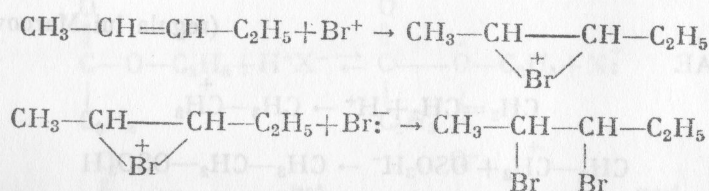


i) AE

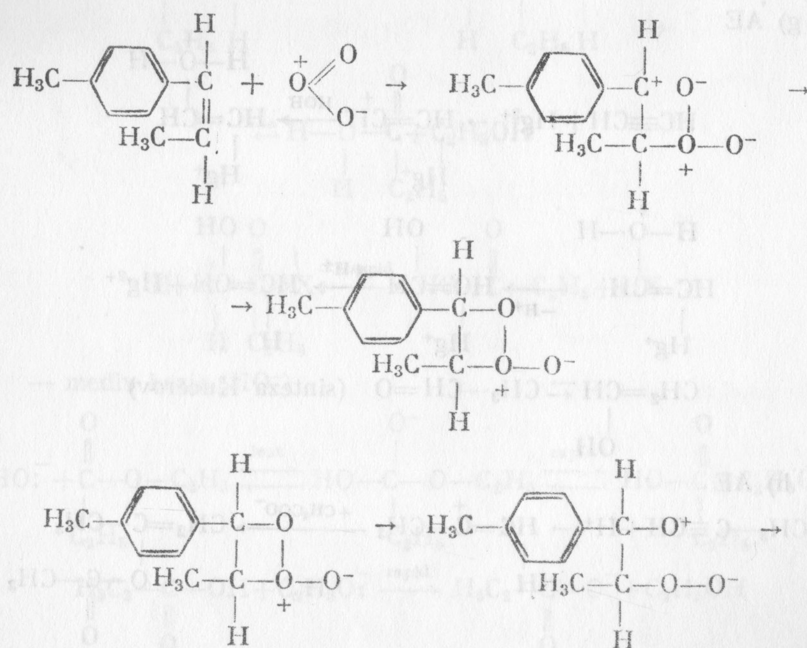


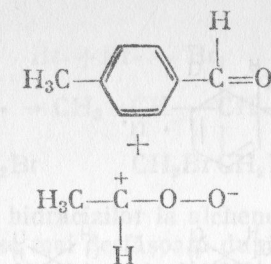
$MnO_4^{3-} + MnO_4^- \rightarrow 2MnO_4^{2-}$

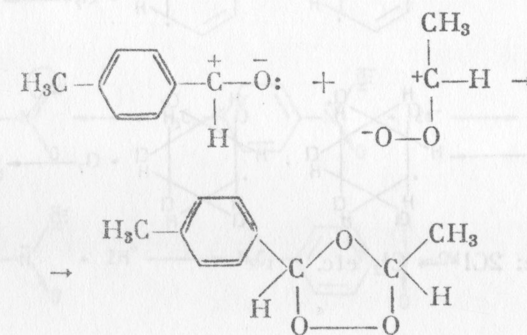
j) AE

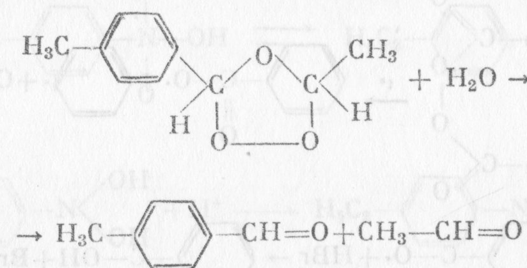


k) AE



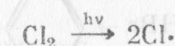


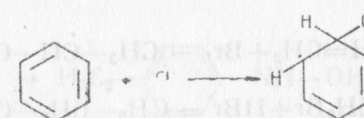




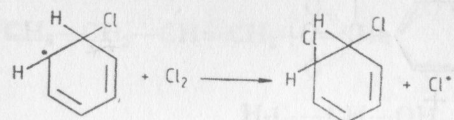
l) AR

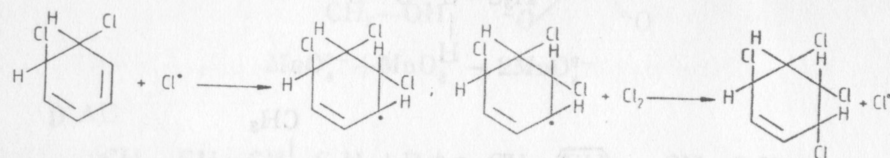
inițiere:

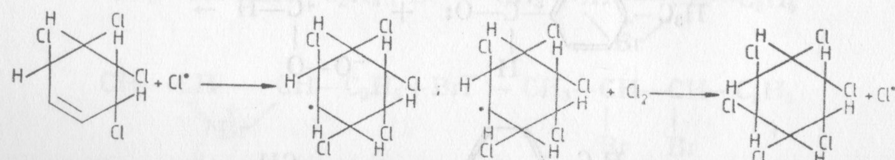




propagare:



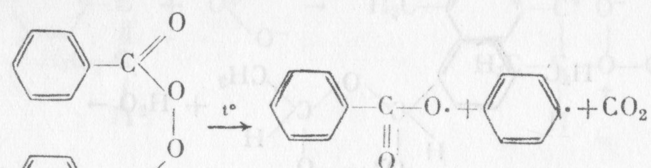


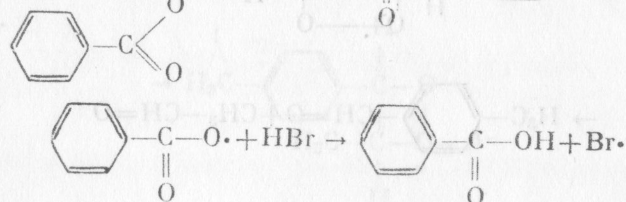


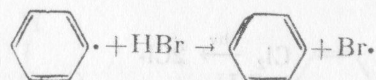
întrerupere: $2Cl\cdot \rightarrow Cl_2$ etc.

m) AR

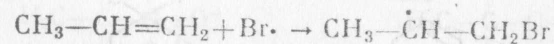
inițiere:

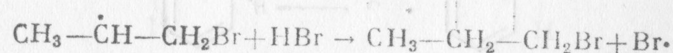






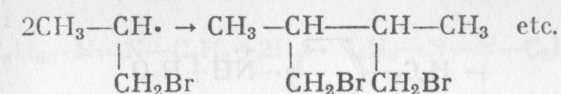
propagare:





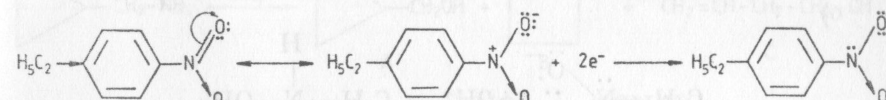
întrerupere:

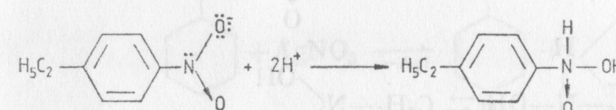


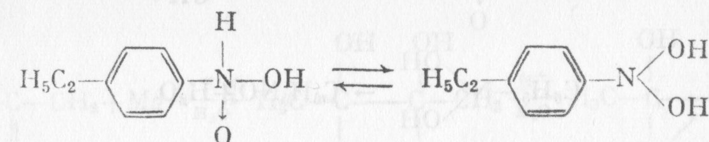


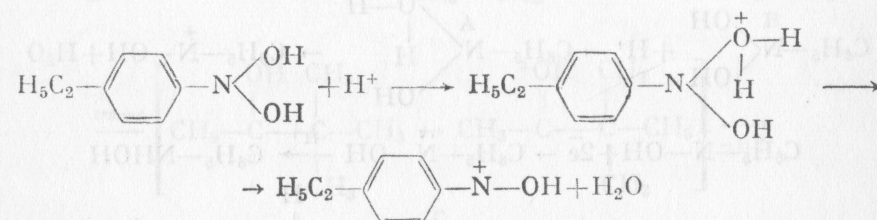
Procesul de adiție a hidracizilor la alchene în condițiile participării peroxizilor la reacție nu se mai desfășoară după regula lui Marcovnikov, ci tocmai invers acesteia (după regula lui Kharasch).

n)



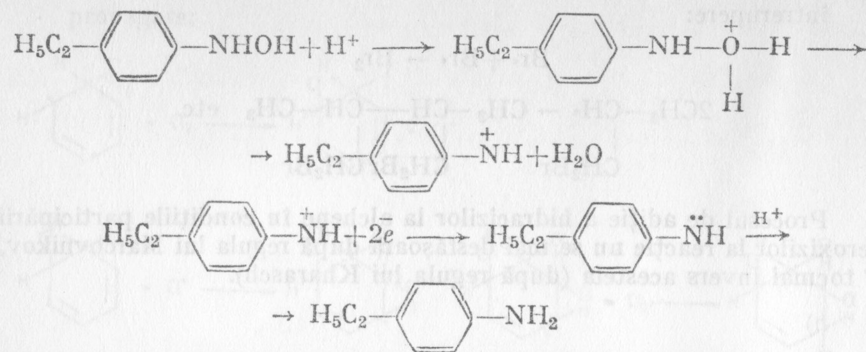




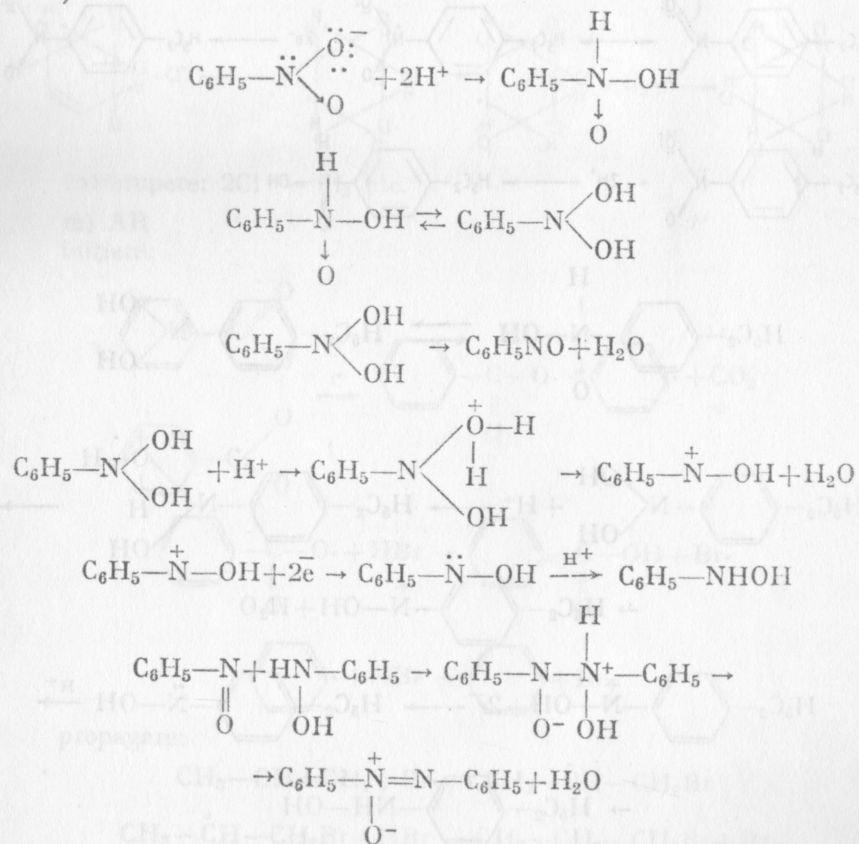


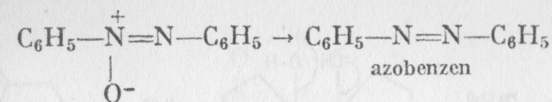


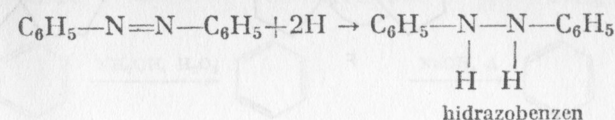




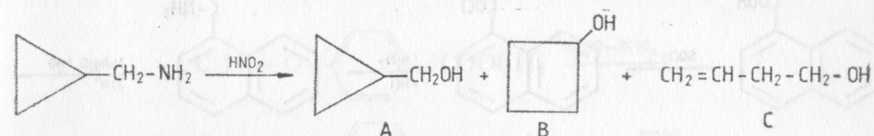
o)

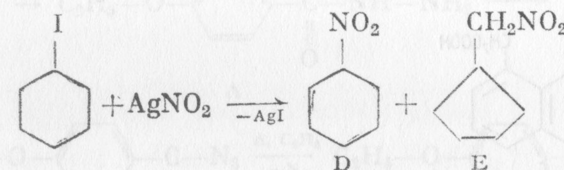




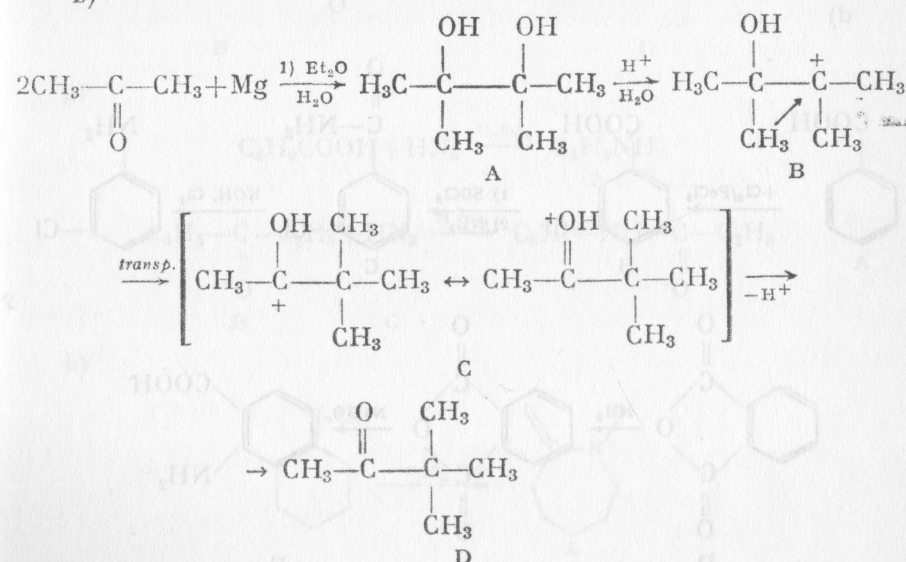


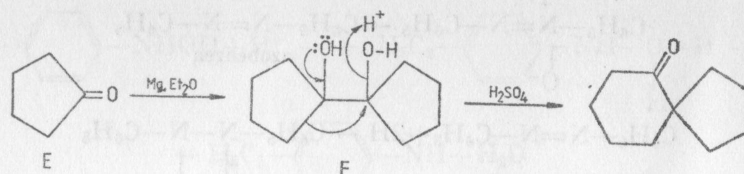
13. a)





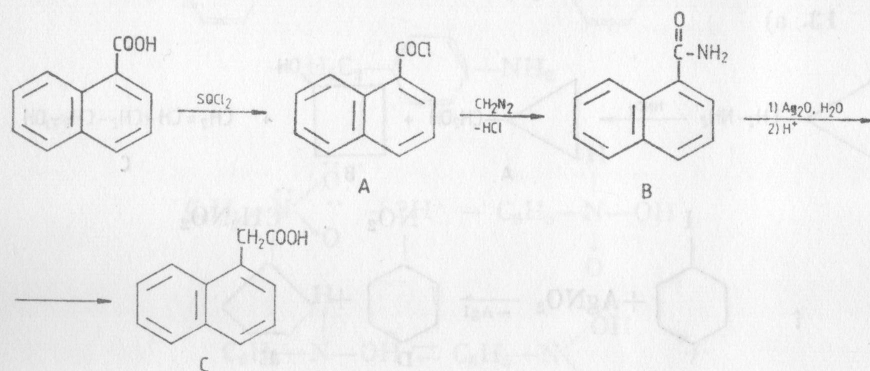
b)





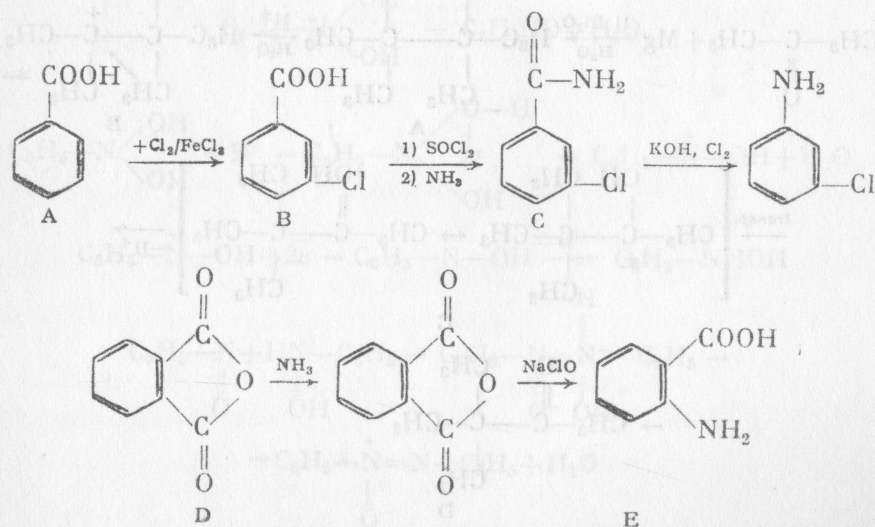
Mg, Et2O
H2SO4
E
F

c)



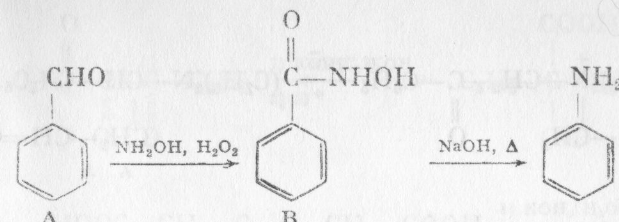
COOH
SOCl2
COCl
CH2N2
-HCl
C-NH2
1) Ag2O, H2O
2) H+
CH2COOH
A
B
C

d)



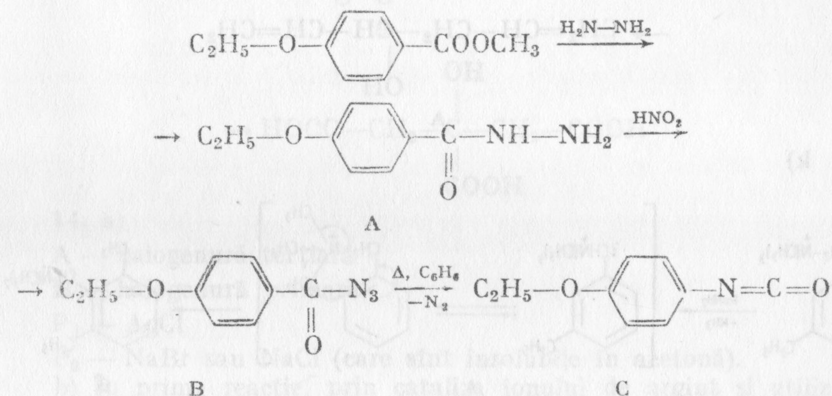
COOH
+Cl2/FeCl3
1) SOCl2
2) NH3
C—NH2
KOH, Cl2
NH2
Cl
NH3
NaClO
A
B
C
D
E

e)



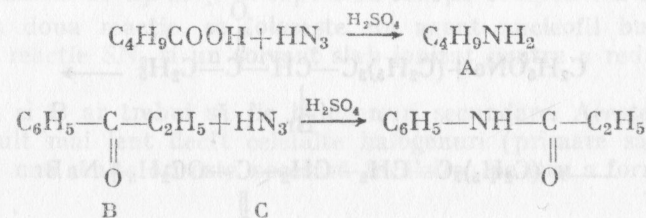
CHO
NH2OH, H2O2
C—NHOH
NaOH, Δ
NH2
A
B

f)



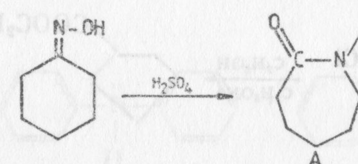
C2H5—O—
—COOCH3
H2N—NH2
C—NH—NH2
HNO2
—C—N3
Δ, C6H6
−N2
—N=C=O
A
B
C

g)



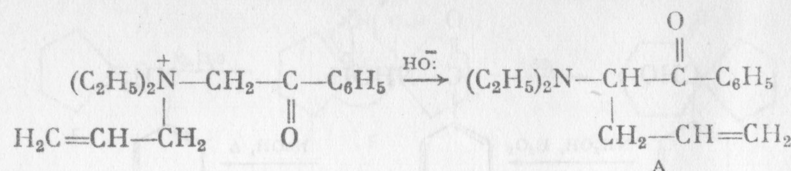
C4H9COOH + HN3
H2SO4
C4H9NH2
C6H5—C—C2H5 + HN3
C6H5—NH—C—C2H5
B
C

h)

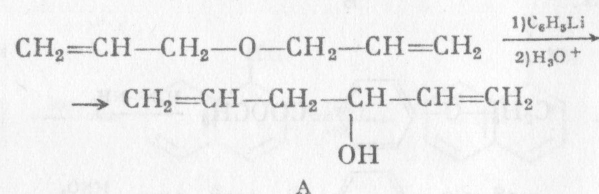


N-OH
H2SO4
A

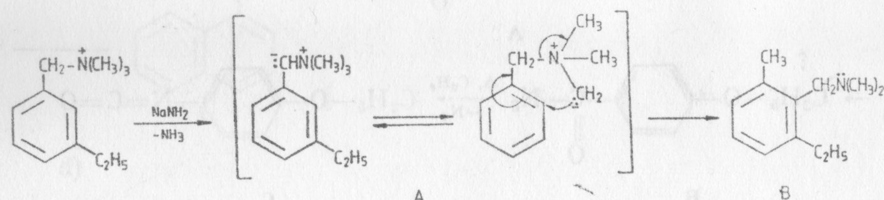
i)



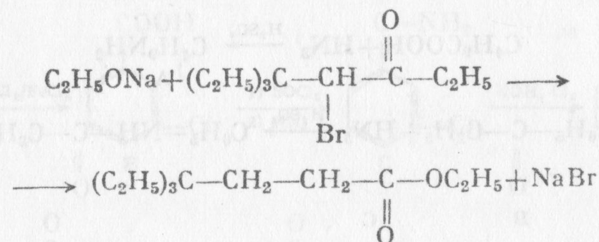
j)

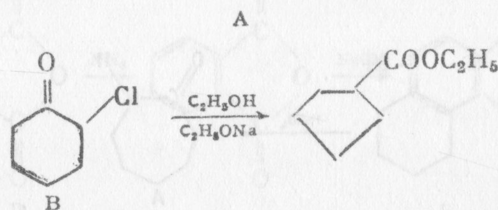


k)

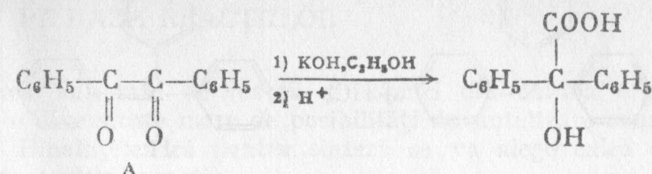


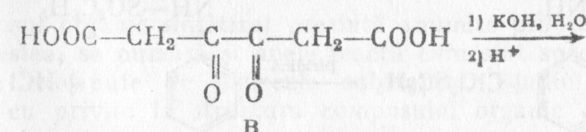
l)

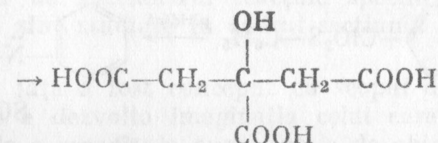




m)







14. a)

A — halogenură terţiară

B — halogenură primară

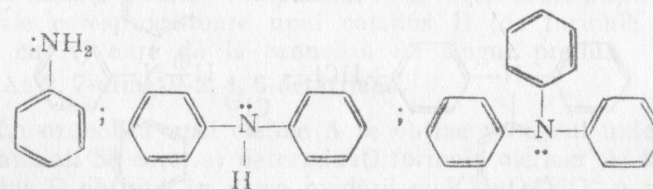
P_1 — AgCl

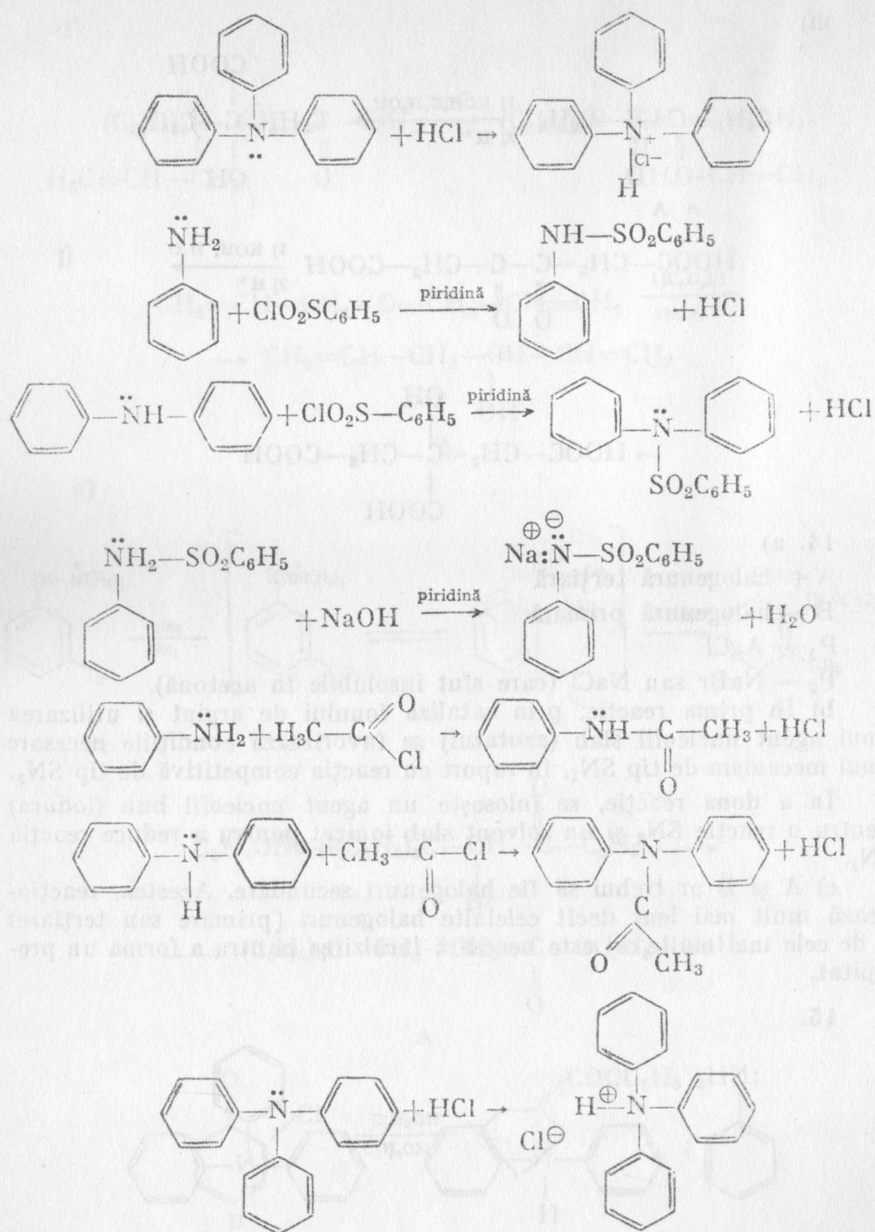
P_2 — NaBr sau NaCl (care sînt insolubile în acetonă).

b) În prima reacţie, prin cataliza ionului de argint şi utilizarea unui agent nucleofil slab (azotatul) se favorizează condiţiile necesare unui mecanism de tip SN_1, în raport cu reacţia competitivă de tip SN_2. În a doua reacţie, se foloseşte un agent nucleofil bun (iodura) pentru o reacţie SN_2 şi un solvent slab ionizat pentru a reduce reacţia SN_1.

c) A şi B ar trebui să fie halogenuri secundare. Acestea, reacţionează mult mai lent decît celelalte halogenuri (primare sau terţiare) şi de cele mai multe ori este necesară încălzirea pentru a forma un precipitat.

15.





3.4. DEDUCEREA STRUCTURII COMPUŞILOR ORGANICI PE BAZA REACŢIILOR

Marea varietate de reacţii şi tehnici din chimia organică, face posibilă o diversitate mare de posibilităţi de sintetizare a unui compus organic. Bineînţeles că pentru sinteză se va alege calea optimă din punct de vedere practic.

Compusul organic sintetizat prezintă anumite proprietăţi chimice. Printre acestea, se numără şi unele reacţii care sînt specifice grupelor funcţionale conţinute de molecula substanţei. Studiul acestora dă informaţii cu privire la structura compusului organic cercetat.

În literatura de specialitate reacţiile specifice, despre care s-a amintit mai sus, sînt studiate în cadrul secţiunii: analiză funcţională calitativă.

Capitolul de faţă a fost conceput cu scopul de a stimula modul de gîndire şi de a dezvolta imaginaţia celui care rezolvă aplicaţiile propuse, cît şi de a recapitula cunoştinţele de chimie acumulate prin parcurgerea capitolelor anterioare din prezenta lucrare şi a altor lucrări de specialitate.

3.4.1. PROBLEME PROPUSE

1. Hidrocarbura lichidă A, cu formula C_6H_{12}, nu decolorează bromul în soluţie de tetraclorură de carbon şi dă o reacţie Wagner-Bayer cu permanganat de potasiu, negativă. Determinaţi formula structurală a substanţei A, ştiind că, prin izomerizare ea dă un compus cu un singur atom de carbon primar.

R: A: ciclohexan

2. După ozonoliza compusului A, de formulă $C_{10}H_{16}$, rezultă doi compuşi: $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ şi $H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$.

Determinaţi formula compusului A şi sugeraţi cel puţin 10 formule structurale corespunzătoare unui compus B (de formulă moleculară identică cu A) care dă la ozonoliză un singur produs.

R: A: 2, 7-dimetil-2, 4, 6-octatriena.

3. La ozonoliza unei olefine A se obţine produsul unic 2, 5-dietil-1, 6-hexandial. Se cere: a) determinaţi formula olefinei A; b) structura produsului B obţinut în urma oxidării cu $KMnO_4/HO^-$ a olefinei ini-

ţiale; c) scrieţi ecuaţiile reacţiilor care duc la obţinerea din A a unui izomer geometric al produsului B.

R: a) A: 3, 6-dietil-1-ciclohexena; b) cis-1, 4- dietil-2, 3-ciclohexandiol; c) trans-1, 4-dietil-2, 3-ciclohexandiol.

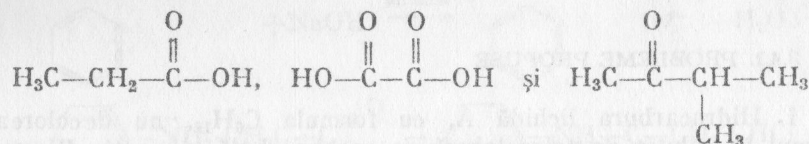
4. O hidrocarbură A, care decolorează apa de brom, dă prin hidrogenare în prezenţa platinei, 2-metilheptan. Ştiind că A, prin oxidare cu $KMnO_4$ în mediu acid dă trei produşi: acid i-butiric, acid oxalic şi acid acetic, să se determine formula structurală a hidrocarburii A.

R: A: 6 metil-2, 4-heptadienă.

5. Compusul organic A, de formulă $C_{16}H_{16}$, decolorează soluţia de brom în tetraclorură de carbon, iar în urma oxidării cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid, se izolează ca produs unic acidul tereftalic. Determinaţi formula structurală a compusului A.

R: A: 1, 2-di(pmetilfenil)etena.

6. Compusul A, $C_{10}H_{18}$, adiţionează un mol de brom formind compusul B, $C_{10}H_{18}Br_2$ şi un al doilea mol de brom formînd G, $C_{10}H_{18}Br_4$. Azotatul de argint amoniacal nu reacţionează cu A. Prin oxidarea lui A se obţine cîte un mol din produşii:



Scrieţi formulele structurale ale compuşilor A, B şi C.

R: A: 2, 3-dimetil-3, 5-octadiena; B: 5, 6-dibrom-2, 3-dimetil 3-octena; C: 3, 4, 5, 6-tetrabrom-2, 3-dimetiloctan.

7. Compusul A, $C_{10}H_{20}$, decolorează apa de brom, dar nu dă reacţii pozitive cu sodiul sau fenilhidrazina. La tratarea lui A cu o soluţie fierbinte de permanganat, rezultă doi acizi B şi C. În urma încălzirii acestor acizi cu sodă caustică, se formează propan şi respectiv izopentan.

Determinaţi compuşii organici notaţi prin litere.

8. Din reacţia reactivului Grignard, C_6H_5MgBr cu C_4H_7Br rezultă compusul A. Acesta reacţionează cu un echivalent molar de brom în acid acetic, rezultînd compusul halogenat B, $C_{10}H_{12}Br_2$. După ozonoliza compusului A, se formează doi produşi: C_7H_6O şi C_3H_6O, iar după oxidarea aceluiaşi compus cu $KMnO_4$ în mediu acid, se formează ca produs principal C, $C_7H_6O_2$. C, dă la încălzire cu sodă caustică, compusul D, C_6H_6.

Determinaţi formulele structurale ale compuşilor de mai sus.

R: A: I: 1-fenil-2-metilpropena-1; II: 1-fenilbutena-1; B: I: 1, 2-dibrom-1-fenilpropan; II: 1, 2-dibrom-1-fenilbutan; C: acid benzoic.

9. Un compus A de puritate mare (~100%), care a fost preparat prin reacţia Würtz din compusul halogenat B, are formula moleculară C_8H_{18}. Care sînt structurile posibile ale compuşilor A şi B?

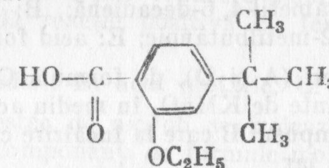
R: A: I: n-octan; II: 3, 4-dimetilhexan; III: 2, 5-dimetilhexan; IV: 2, 2, 3, 3-tetrametilbutan; B: I: $CH_3(CH_2)_3X$; II: $C_2H_5CHXCH_3$; III: $(CH_3)_2CHCH_2X$; IV: $(CH_3)_3CX$.

10. Cum se denumeşte şi cum se poate prepara din etanol ca materie primă organică, eterul saturat E ce conţine în moleculă de 4 ori gruparea etil ştiind că aportul de hidrogen în moleculă este adus numai de această grupare.

Se mai cere: a) care este compoziţia procentuală pe elemente şi raportul C : H : O în molecula lui E; b) să se scrie 10 eteri izomeri cu E; c) dacă E nu ar fi saturat, să se scrie 10 structuri posibile pentru acesta.

R: a) 75% C; 13,889% H; 11,111% O; C : H: O = 6,75 : 1,25 : 1.

11. Să se sintetizeze cu un randament de aproximativ 100%, substanţa cu formula:



pornind de la fenol ca materie primă de bază. Se mai pot folosi ca materii organice auxiliare următoarele substanţe: $(CH_3)_2SO_4$, CH_3Cl, CH_3MgX, $CH_3—CH_2Cl$, CCl_4, şi orice substanţă anorganică necesară.

12. Compusul A, C_9H_{14}, reacţionează rapid cu soluţia de brom în tetraclorură de carbon, cu formarea compusului halogenat B, iar cu o soluţie de azotat de argint amoniacal dă un precipitat C. La oxidarea energică a lui A cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid, rezultă trei produşi: D, $C_3H_6O_2$, E, $C_5H_8O_3$ şi F, CO_2. D şi E în soluţii apoase separate, dau efervescenţă la adăugarea $NaHCO_3$. În plus, E dă reacţia iodoformului pozitivă. Din soluţia rezultată, după acidulare şi extracţie cu eter, se obţine compusul G, $C_4H_6O_4$.

Determinaţi formulele structurale ale compuşilor A—G.

R: A: 4-metil-7-octin-3-enă; B: 1, 2, 5, 6-tetrabrom-1-octenă; C: 3-metil-3-hexen-1-il acetilură de sodiu; D: acid propionic; E: acid 4-cetobutanoic; F: CO_2; G: acid succinic sau butandioic.

13. Compusul A, $C_{14}H_{18}$, decolorează apa de brom. În urma ozonolizei lui A, se obțin trei compuși: B, C și D, care dau reacții pozitive cu hidroxilamina și fenilhidrazina. B și D prezintă reacții pozitive cu reactivii Tollens și Fehling. În plus, B dă prin oxidare, un compus E, $C_8H_6O_4$, care la încălzire se transformă în compusul F, $C_8H_4O_3$. Compusul C prezintă reacții Tollens și Fehling negative dar dă reacția haloformului pozitivă. Determinați formulele de structură ale substanțelor A—F.

R: A: I: 1-vinil-2-(2′, 3′-dimetil-1-butenil)benzen; II: 1-vinil-2-(2′-metilpentil) benzen; B: o-diformilbenzen; C: I: 3-metil-2-butanonă; II: 2-pentanonă; D: formaldehidă; E: acid o-ftalic; F: anhidridă ftalică.

14. Prin tratarea lui A cu soluție de permanganat de potasiu fierbinte, urmată de acidulare, se formează produșii B și C. Compusul B, $C_6H_{12}O$, prezintă reacții Lucas și Dénigés negative. În plus, B nu este solubil în apă și nu reacționează cu amidura de sodiu. B, reacționează cu fenilhidrazina și dă reacția haloformului pozitivă. La oxidarea energică a compusului optic activ B, rezultă D, $C_5H_{10}O_2$. C și D dau efervescență la adăugare de $NaHCO_3$ peste soluțiile lor apoase. Încălzirea la 150°C a compusului C, duce la obținerea compușilor: E, CH_2O_2 și F.

Identificați substanțele notate prin litere.

R: A: 3, 4, 7, 8-tetrametil-4, 6-decadienă; B: 3-metil-2-pentanonă; C: acid oxalic; D: acid 2-metilbutanoic; E: acid formic; F: CO_2.

15. Compușii izomeri (A și D), de formulă C_8H_{10}, dau la oxidare energică cu soluție fierbinte de $KMnO_4$ în mediu acid următorii produși:

— din A rezultă compusul B care la încălzire cu P_2O_5 se transformă în anhidrida C, $C_8H_4O_3$, iar

— din D se obține acidul E, $C_7H_6O_2$ și compusul F.

Determinați substanțele A-F.

R: A: o-xilen; B: acid o-ftalic; C: anhidridă ftalică; D: etil benzen; E: acid benzoic; F: CO_2.

16. Prin reacția Friedel-Crafts a nitrobenzenului cu clorura de alchil A, se obține compusul B, $C_7H_7O_2N$. La clorurarea lui B în prezența luminii, se formează trei derivați halogenați: C, $C_7H_6O_2NCl$, D, $C_7H_5O_2NCl_2$ și E, $C_7H_4O_2NCl_3$. Prin încălzirea cu apă a lui D, se obține compusul F, $C_7H_5O_3N$. F dă reacția Cannizzaro pozitivă, rezultînd compușii G, $C_7H_7O_3N$ și H (care la acidulare dă compusul I, $C_7H_5O_4N$). G și I, se pot obține și prin hidroliza compușilor halogenați C respectiv E. G se poate transforma (reacție cu clorura de tionil urmată de tratare cu Mg în eter anhidru) într-un reactiv Grignard J, care dă la hidroliză compusul B.

Determinați substanțele A-J.

R: A: iodura de metil; B: m-nitrotoluen; C: monoclor-m nitrotoluen; D: diclor-m nitrotoluen; E: triclor-m nitrotoluen; F: 3-nitrobenzaldehidă; G: alcool 3-nitrobenzilic; H: 3-nitrobenzoat de sodiu; I: acid 3-nitrobenzoic; J: clorură de m-nitrobenzil magneziu.

17. Compusul A, dă reacție imediată cu reactivul Lucas și o colorație roșie cu anhidrida cromică. Știind că la deshidratarea lui A cu H_2SO_4 conc. rezultă alchena C_4H_8, să se scrie formulele structurale ale substanțelor de mai sus.

R: A: 2-metil-2-propanol.

18. Compusul A, $C_5H_{12}O$ reacționează rapid cu sodiul metalic și dă reacție Lucas negativă. În urma deshidratării lui A cu H_2SO_4 conc. rezultă compusul B. Hidratarea lui B duce la compusul C, $C_5H_{12}O$. Acesta dă reacție negativă cu sodiul metalic și reacție imediată cu reactivul Lucas.

Determinați substanțele notate prin litere.

R: A: 2-metilbutanol; B: 2-metilbutena; C: 2-metil-2-butanol.

19. Diolul A cu cinci atomi de carbon în moleculă, dă prin oxidare compusul B, $C_5H_8O_4$. Sarea de calciu a lui B, prin încălzire, conduce la compusul C, C_4H_6O, din care prin reducere Clemmensen se obține ciclobutan. Compusul C dă reacție pozitivă cu fenilhidrazina și reacție Fehling negativă.

R: A: 1, 5-pentandiol; B: acid glutaric; C: ciclobutanona.

20. Dintr-un amestec de alcooli se izolează trei componenți: A, B și C în stare pură, componenți de formule moleculare identice. După oxidare, din A se obține acidul D, din B componentul E, C_4H_8O iar C rămîne netransformat.

Compusul E formează o hidrazonă și reacționează cu I_2 și hidroxid de sodiu cu formarea acidului F și a unui precipitat galben cristalizat. F poate fi transformat într-o amidă G, care la tratare cu Br_2 și NaOH (transpoziție Hofmann) formează etilamina.

Acidul D, supus acelorași transformări ca F, formează propilamina.

Determinați substanțele A-G.

R: A: 1-butanol; B: 2-butanol; C: 2-metil-2-butanol; D: acid butiric: E: 2-butanonă; F: acid propionic; G: amida acidului propionic.

21. Compusul A nu reacționează cu sodiul metalic, reactivii Tollens, Benedict, Fehling sau Schiff.

La fierbere cu acid iodhidric, A dă doi compuși: B, C_8H_9I și C, C_3H_7I. B și C reacționează cu soluția apoasă de NaOH formînd D, $C_8H_{10}O$ și respectiv E, C_3H_8O. D și E dau reacția iodoformului pozitivă și reacționează imediat cu reactivul Lucas.

D şi E, la oxidarea cu $KMnO_4$ dau F, C_8H_8O respectiv G, C_3H_6O. B, D şi F la oxidare cu acid cromic dau ca produs unic H, $C_7H_6O_2$. Determinaţi substanţele A-H.

R: A: 1-feniletil-2'-metiletileter; B: 1-fenil-1-iodetan; C: 2-iod propan; D: 1-feniletanol; E: 2-propanol; F: fenilmetilcetona; G: acetona; H: acid benzoic.

22. Compusul A, $C_6H_{13}Cl$ în reacţia cu hidroxid de sodiu în soluţie apoasă, se transformă în B, $C_6H_{14}O$. B reacţionează cu reactivul Lucas, după 5 minute. După reacţia cu hidroxid de potasiu în soluţie alcoolică, compusul A se transformă în C, C_6H_{12} care decolorează apa de brom.

Dacă C reacţionează cu HCl, se obţine un compus halogenat D, izomer cu A. La tratare cu soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, D se transformă în E, $C_6H_{14}O$ care reacţionează imediat cu reactivul Lucas. Ozonoliza lui C dă naştere la doi noi produşi: F, C_4H_8O (care dă reacţia iodoformului pozitivă) şi G, C_2H_4O. Determinaţi substanţele A-G.

R: A: 2-brom-3-metilpentan; B: 3-metil-2-pentanol; C: 3-metil-2-pentena; D: 3-clor-3 metilpentan; E: 3-metil-3-pentanol; F: izobutanonă; G: acetaldehidă.

23. Compusul A, $C_4H_8O_2$, reduce soluţia Fehling rezultînd astfel produsul organic B, $C_4H_8O_3$. B, nu reduce reactivul Fehling şi nici ionul permanganat în mediu neutru, slab acid sau slab bazic. În urma distilării la presiune atmosferică a compusului B, se formează compusul C, $C_4H_6O_2$, care nu reduce reactivul Tollens, dar reduce rapid ionul permanganat în condiţii neutre, acide sau slab bazice. Determinaţi compuşii notaţi prin litere.

R: A: 2-hidroxi-2-metilpropanol; B: acid 2-hidroxi-2-metilpropionic; C: acid 2-metil-2 propen-1-oic.

24. Compusul A, C_8H_8O, dă reacţii Schiff, Tollens şi Benedict pozitive. Oxidarea energică (cu CrO_3) a lui A duce la compusul B, $C_8H_6O_4$ care pierde uşor o moleculă de apă atunci cînd se încălzeşte peste punctul de topire, trecînd astfel în compusul C, $C_8H_4O_3$.

Determinaţi compuşii A, B şi C.

R: A: 2-metilbenzaldehidă; B: acid o-ftalic; C: anhidrida ftalică.

25. La încălzirea puternică a unui acid organic monocarboxilic A cu NaOH, se obţine hidrocarbura B. Aceasta rezultă şi la hidroliza derivatului Grignard C corespunzător bromurii de terţ butil. Indicaţi compuşii: A, B şi C.

R: A: I: acid 2,2-dimetilpropionic; II: acid 3-metil butanoic; B: 2-metilpropan (izobutan); C: bromură de terţbutil magneziu.

26. Compusul lichid A, C_6H_9OCl reacţionează rapid cu propanolul formînd substanţa B, $C_9H_{16}O_2$ cu miros plăcut. Reacţia lui A cu apa, duce la o soluţie cu caracter acid. B reacţionează cu apa de brom cu formarea compusului halogenat C, $C_9H_{16}O_2Br_2$. Hidroliza în mediu acid a compusului B, eliberează acidul D, cu greutatea moleculară 114 ± 1. Prin oxidarea energică a lui D, se obţine compusul acid E, $C_5H_8O_3$ şi CO_2. La încălzire blîndă, E se transformă în F, C_4H_8O care nu reduce soluţia Tollens sau Fehling, dar dă un precipitat galben cristalin G şi un compus acid H, în urma tratării sale cu NaOH şi iod (reacţia iodoformului). Indicaţi compuşii A-H.

R: A: clorura acidului 4-metil-4-pentenoic; B: 4-metil-4-pentenoat de propil; C: esterul propilic al acidului 4, 5-dibrom-4-metilvalerianic; D: acid 4-metil-4-pentenoic; E: acid-4-oxovalerianic; F: etilmetilcetona; G: iodoform; H: acid propionic.

27. Compusul solid A, $C_{14}H_{13}ON$ este insolubil în apă, soluţie 5% HCl şi soluţie 5% NaOH. Se refluxează timp de 10 ore un amestec stoichiometric de soluţie 20% NaOH şi compus A. După separarea compusului lichid B, masa de reacţie rămasă se acidulează în prezenţa indicatorului roşu Congo. Precipită astfel compusul C, $C_8H_8O_2$. Acesta dă la oxidare energică cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid, compusul D, $C_8H_6O_4$ care pierde uşor la încălzire o moleculă de apă trecînd în substanţa E, $C_8H_4O_3$. Determinaţi substanţele A-E.

R: A: N-fenil-2-metilbenzenamida; B: anilina; C: acid 2-metilbenzoic; D: acid o-ftalic; E: anhidrida ftalică.

28. Compusul A, $C_9H_{11}O_2N$, nu adiţionează brom. La oxidarea lui A rezultă ca produs unic B, $C_9H_{11}O_4N$, care la hidroliză cu soluţie apoasă de H_2SO_4 se descompune în doi produşi: C, $C_6H_5O_3N$ şi D, C_3H_6O. D nu reacţionează cu reactivul Benedict sau Tollens dar dă reacţia iodoformului pozitivă. La reducerea lui C cu Sn+HCl, se izolează compusul E, C_6H_7ON care după tratare cu acid azotos şi apoi cu HBr şi CuBr, formează F, C_6H_5OBr.

F formează un derivat Grignard G, care dacă adiţionează CO_2, formează acidul salicilic. Indicaţi compuşii A-G.

R: A: o-nitropropilbenzen; B: hidroperoxid de o-nitrocumen; C: o-nitrofenol; D: acetona; E: o-hidroxianilina; F: o-brom fenol; G: bromura de 2-hidroxifenilmagneziu.

29. Un amestec de benzedrină şi pentocaină este solubil în soluţie HCl 5%. Totuşi, dacă amestecul se tratează cu anhidridă acetică şi apoi se dizolvă în soluţie de HCl 5%, se obţine o soluţie clară şi 1,76 g precipitat (conţinutul procentual de azot al amestecului iniţial scade la dizolvare cu 3,517%). Se cere: a) care este formula şi denumirea

științifică după IUPAC a fiecăruia din cei doi componenți ai amestecului inițial: b) explicați fenomenele descrise în problemă prin reacții chimice; c) care este compoziția (% moli și % greut.) amestecului inițial.

R: a) β-fenilizopropilamina; 4-(N-butil) aminobenzoat de β-N, N-dimetilaminoetil; c) % moli: 50% benzedrină; 50% pentocaină; % greut.: 33,92% benzedrină, 66,08% pentocaină.

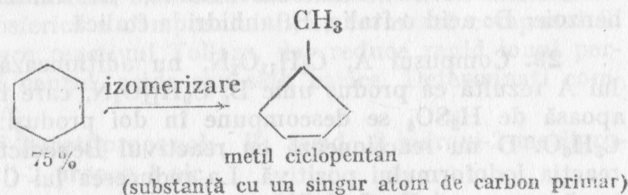
30. Compusul A, $C_{12}H_{12}$ reacționează cu o soluție de $AgNO_3$ în hidroxid de amoniu dînd un precipitat B, și cu bromul în CCl_4 dînd C. Prin oxidarea blîndă a lui A cu $KMnO_4/H_3O^+$, se obțin compușii cu caracter acid D, E și CO_2. E prin oxidare energică cu $K_2Cr_2O_7/H_3O^+$ dă un compus acid F și 2 moli CO_2. F reacționează cu oleum în exces obținîndu-se un compus disulfonat G care prin încălzire la temperatură înaltă trece în compusul H. Acesta în reacție cu o soluție de NaOH dă o sare acidă I și apoi o sare neutră K. Tot H prin sulfonare dă un compus L care prin topire alcalină se transformă în compusul M.

Determinați formula structurală a compusului A și scrieți șirul transformărilor descrise mai sus.

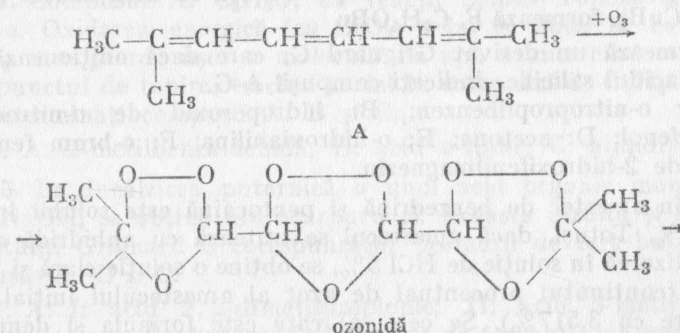
R: A: 3 fenil-3-hexen-1-ina.

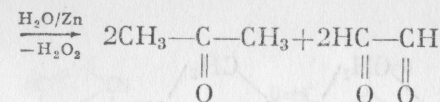
3.4.2. INDICAȚII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE

1.



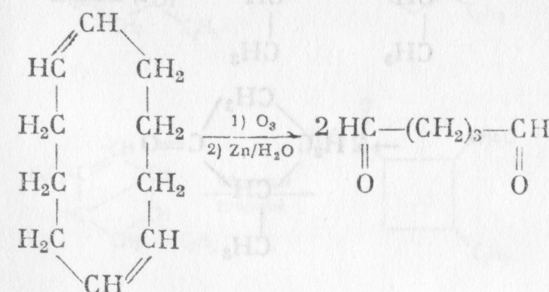
2.



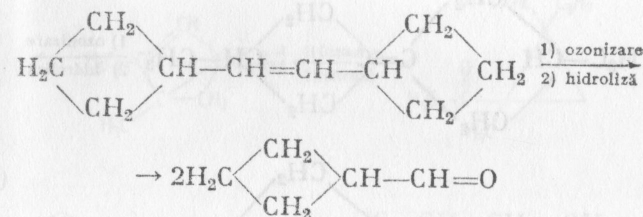


Compusul B:

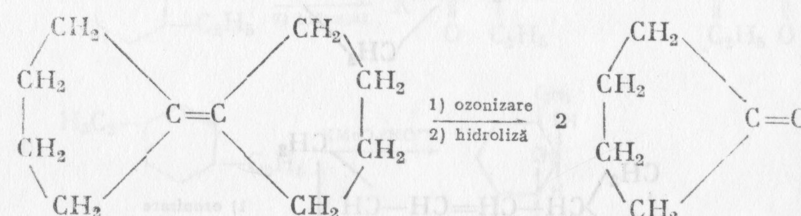
I



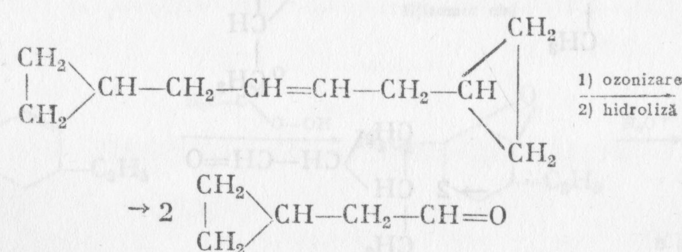
II



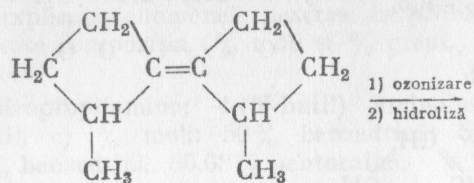
III

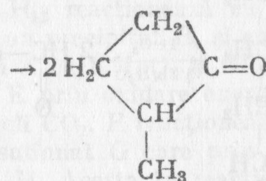


IV

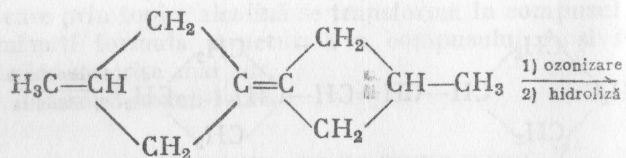


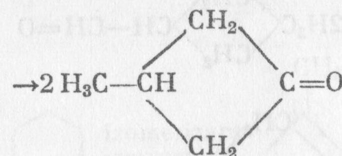
V



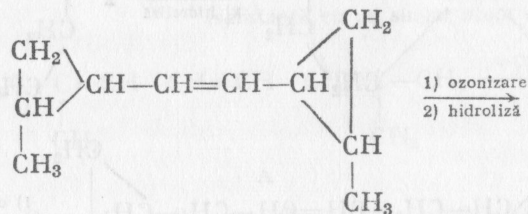


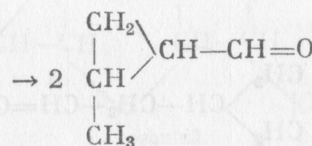
VI



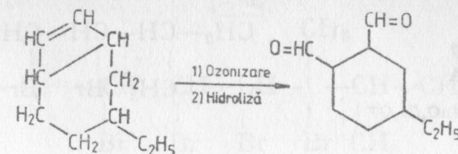


VII

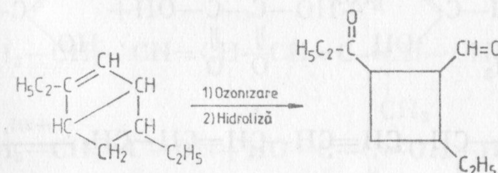




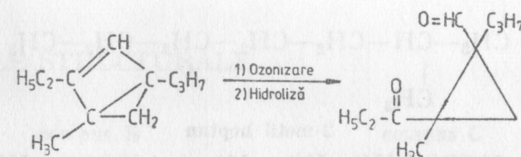
VIII



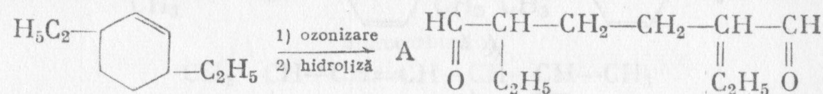
IX



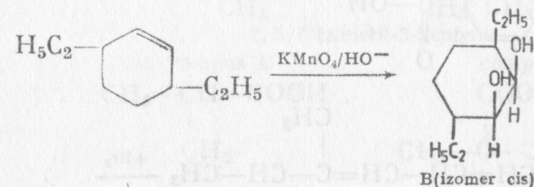
X



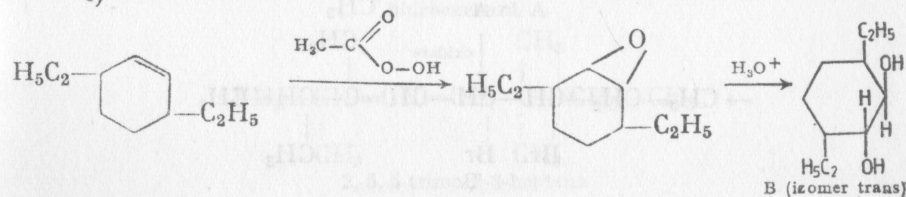
3. a)



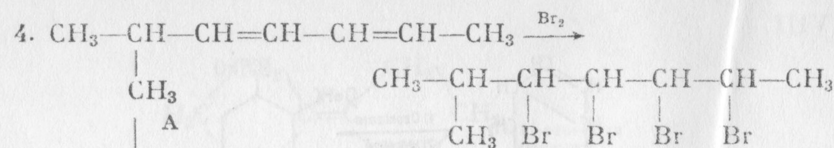
b)

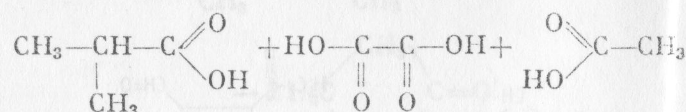


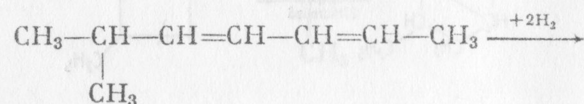
c)

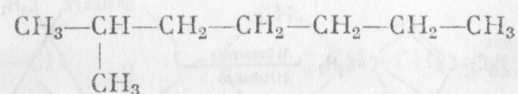


4.



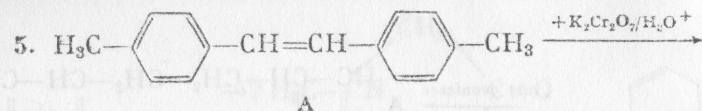


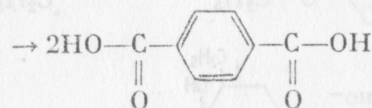




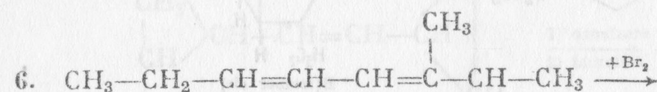
2-metil heptan

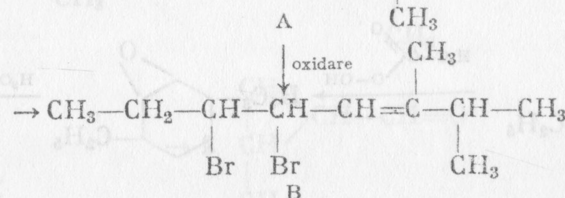
5.

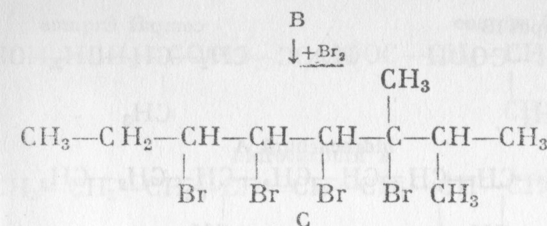


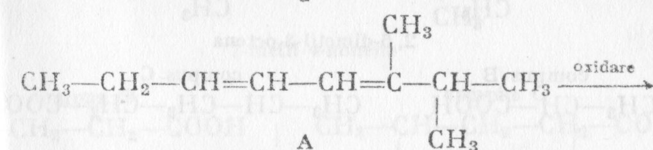


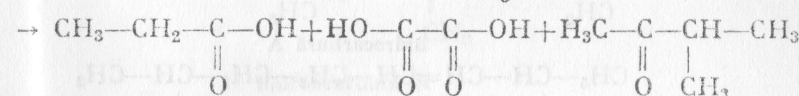
6.







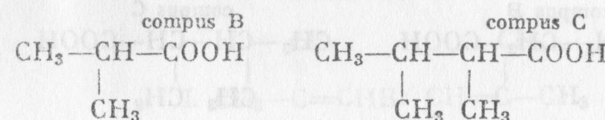




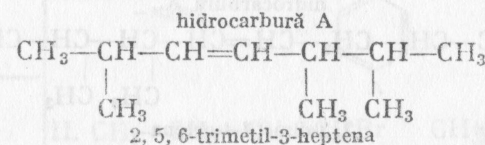
7.

FORMULE STRUCTURALE

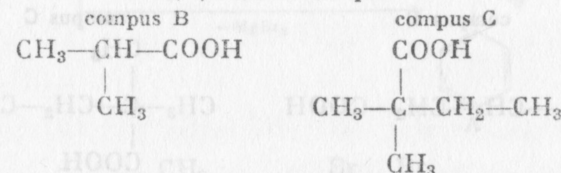
I



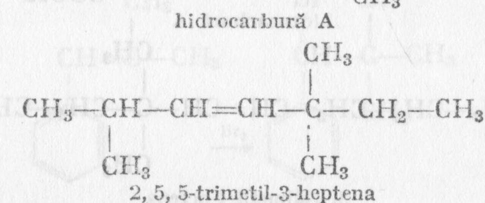
hidrocarbură A



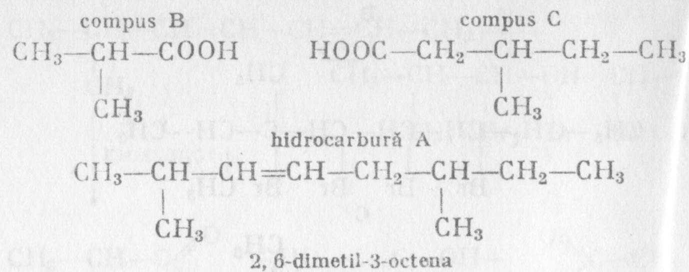
2, 5, 6-trimetil-3-heptena

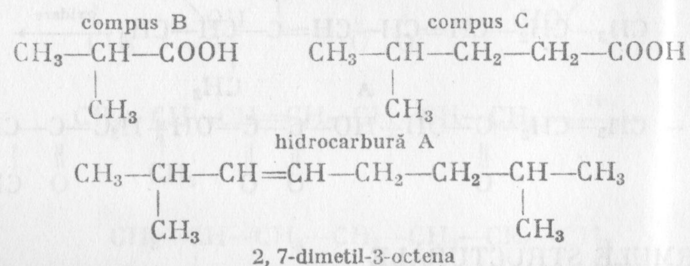


hidrocarbură A

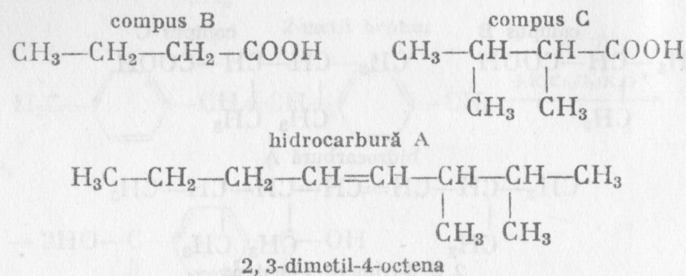


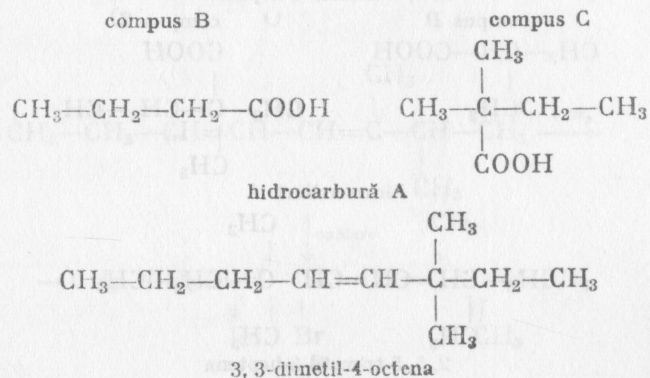
2, 5, 5-trimetil-3-heptena

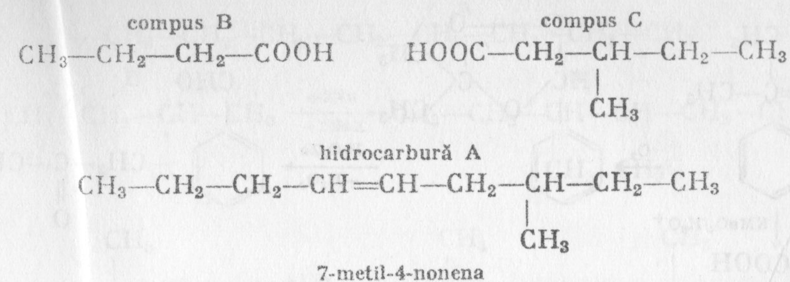

compus B
CH3—CH—COOH
CH3
compus C
HOOC—CH2—CH—CH2—CH3
CH3
hidrocarbură A
CH3—CH—CH=CH—CH2—CH—CH2—CH3
CH3
CH3
2, 6-dimetil-3-octena

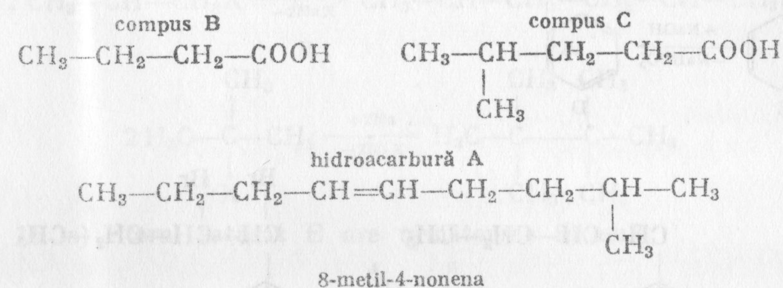

compus B
CH3—CH—COOH
CH3
compus C
CH3—CH—CH2—CH2—COOH
CH3
hidrocarbură A
CH3—CH—CH=CH—CH2—CH2—CH—CH3
CH3
CH3
2, 7-dimetil-3-octena

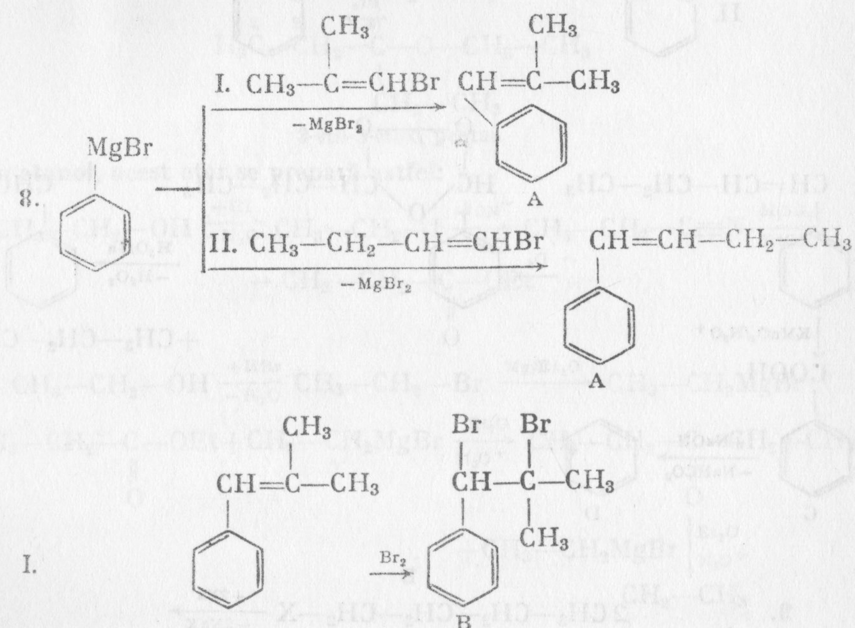
II

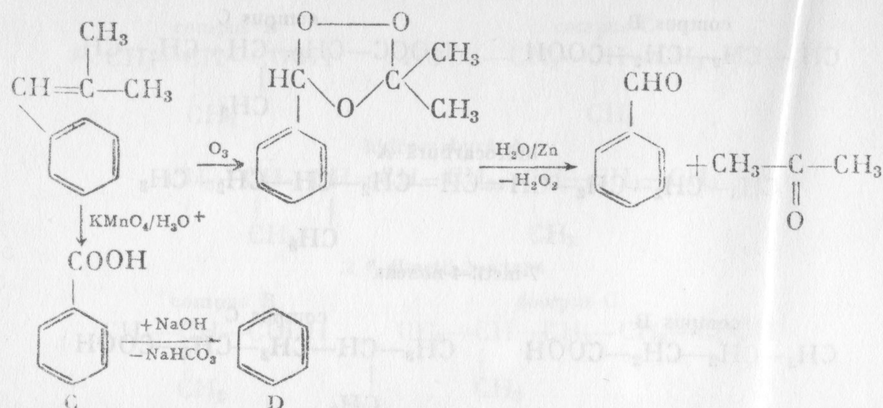

compus B
CH3—CH2—CH2—COOH
compus C
CH3—CH—CH—COOH
CH3 CH3
hidrocarbură A
H3C—CH2—CH2—CH=CH—CH—CH—CH3
CH3 CH3
2, 3-dimetil-4-octena


compus B
CH3—CH2—CH2—COOH
compus C
CH3
CH3—C—CH2—CH3
COOH
hidrocarbură A
CH3
CH3—CH2—CH2—CH=CH—C—CH2—CH3
CH3
3, 3-dimetil-4-octena

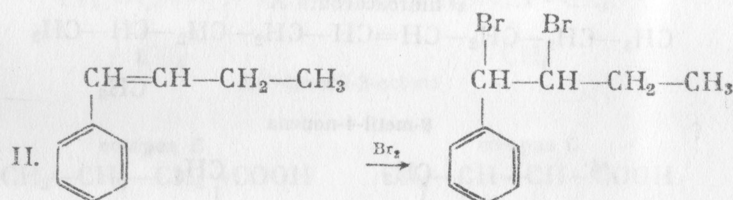

compus B
CH3—CH2—CH2—COOH
compus C
HOOC—CH2—CH—CH2—CH3
CH3
hidrocarbură A
CH3—CH2—CH2—CH=CH—CH2—CH—CH2—CH3
CH3
7-metil-4-nonena

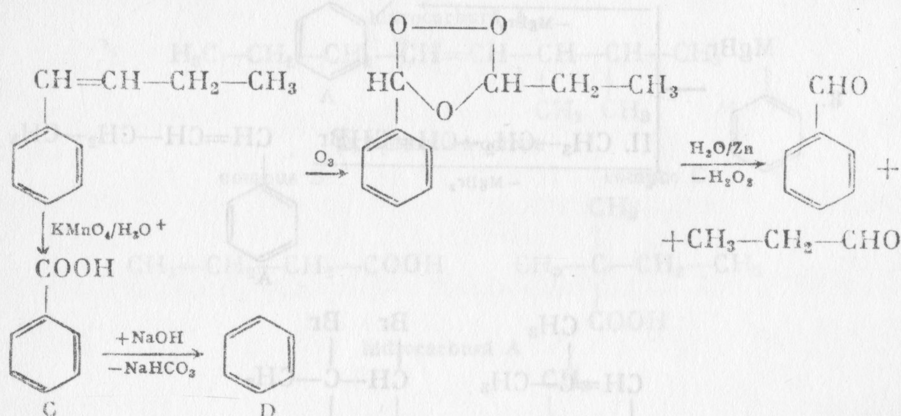

compus B
CH3—CH2—CH2—COOH
compus C
CH3—CH—CH2—CH2—COOH
CH3
hidroacarbură A
CH3—CH2—CH2—CH=CH—CH2—CH2—CH—CH3
CH3
8-metil-4-nonena


8.
MgBr
CH3
I. CH3—C=CHBr
−MgBr2
CH3
CH=C—CH3
A
II. CH3—CH2—CH=CHBr
−MgBr2
CH=CH—CH2—CH3
A
I.
CH3
CH=C—CH3
Br2
Br Br
CH—C—CH3
CH3
B

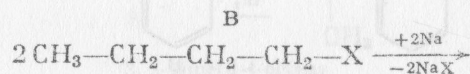


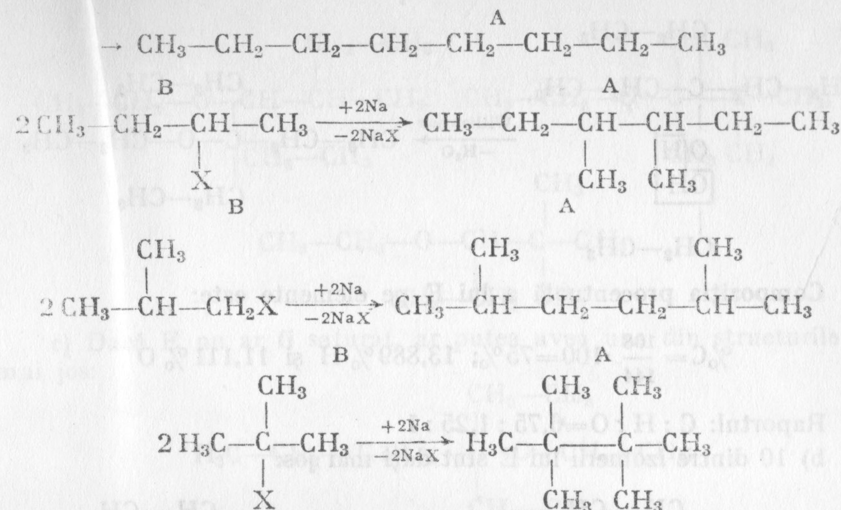
II.



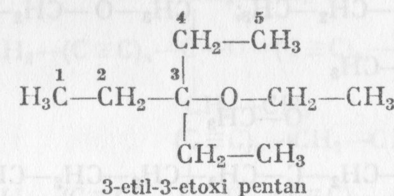


9.



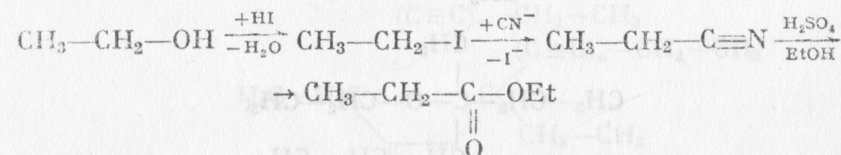


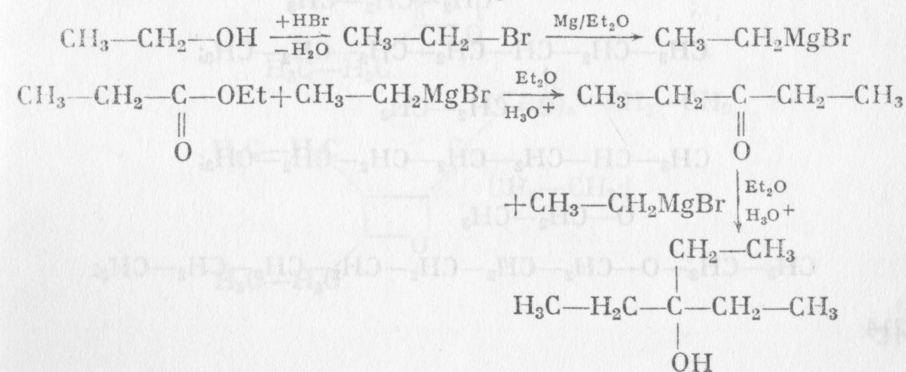
10. a) Eterul saturat E are următoarea formulă:

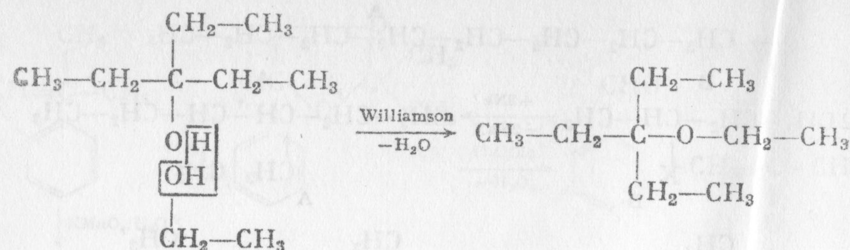


3-etil-3-etoxi pentan

Din etanol, acest eter se prepară astfel:





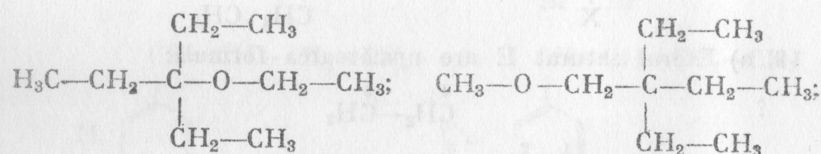


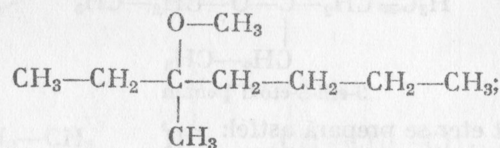
Compoziţia procentuală a lui E pe elemente este:

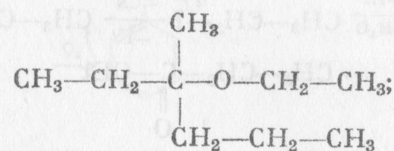
$$\%C=\frac{108}{144}\cdot 100=75\%;\ 13{,}889\%\ H\ \text{şi}\ 11{,}111\%\ O$$

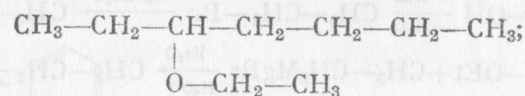
Raportul: C : H : O=6,75 : 1,25 : 1

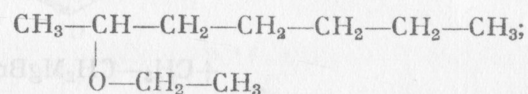
b) 10 dintre izomerii lui E sînt daţi mai jos:

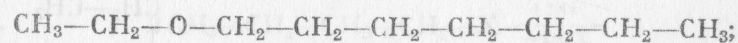


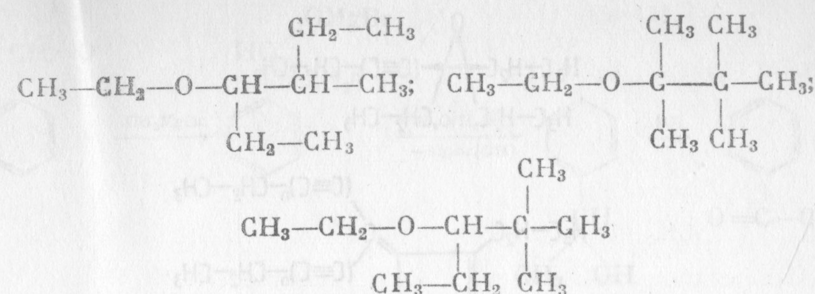




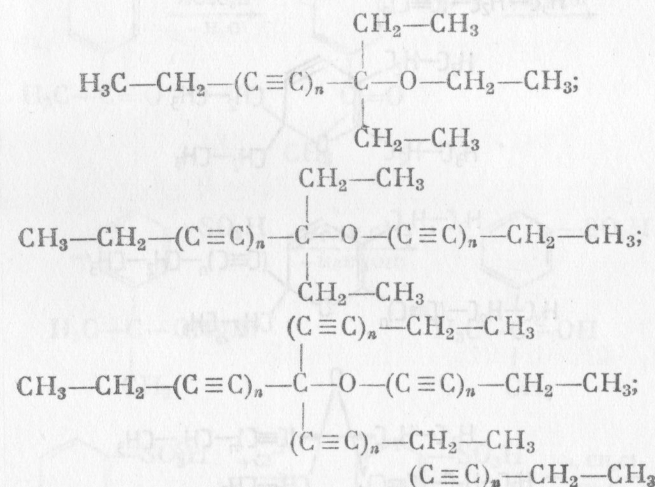


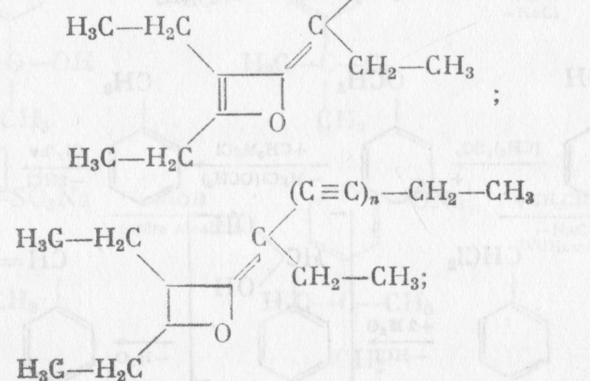






c) Dacă E nu ar fi saturat, ar putea avea una din structurile de mai jos:





$H_3C-H_2C-C(O)C-(C\equiv C)_n-CH_2-CH_3$ (epoxide), H_3C-H_2C, CH_2-CH_3

H_3C-H_2C, $(C\equiv C)_n-CH_2-CH_3$, $(C\equiv C)_n-CH_2-CH_3$, O, $H_3C-H_2C-(C\equiv C)_n$

H_3C-H_2C, CH_2-CH_3, O, H_3C-H_2C, CH_2-CH_3

H_3C-H_2C, $(C\equiv C)_n-CH_2-CH_3$, $H_3C-H_2C-(C\equiv C)_n$, O, CH_2-CH_3

$H_3C-H_2C-C(O)C-(C\equiv C)_n-CH_2-CH_3$, $H_3C-H_2C-(C\equiv C)_n$, CH_2-CH_3

11.

$C_6H_5OH \xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} C_6H_5OCH_3 \xrightarrow[-MgCl(OCH_3)]{+CH_3MgCl} C_6H_5CH_3 \xrightarrow[-2HCl]{Cl_2/h\nu} C_6H_5CHCl_2$

$C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow[-HCl]{+2H_2O} [C_6H_5CH(OH)_2] \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH{=}O$

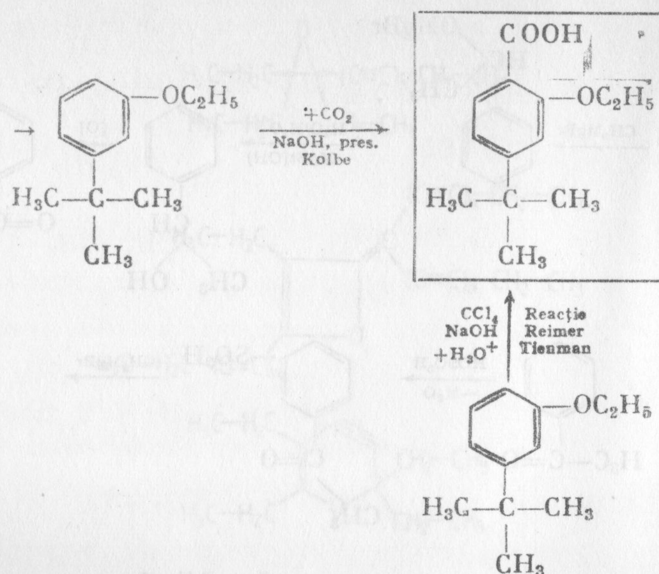
$C_6H_5CH{=}O \xrightarrow{CH_3MgBr} C_6H_5CH(OMgBr)CH_3 \xrightarrow[-MgBr(OH)]{H_2O/H_3O^+} C_6H_5CH(OH)CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5C(=O)CH_3$

$C_6H_5C(=O)CH_3$ ($H_3C-C{=}O$) $\xrightarrow[-H_2O]{HOSO_3H}$ $HO_3S-C_6H_4-C(=O)CH_3$ $\xrightarrow{CH_3MgBr}$

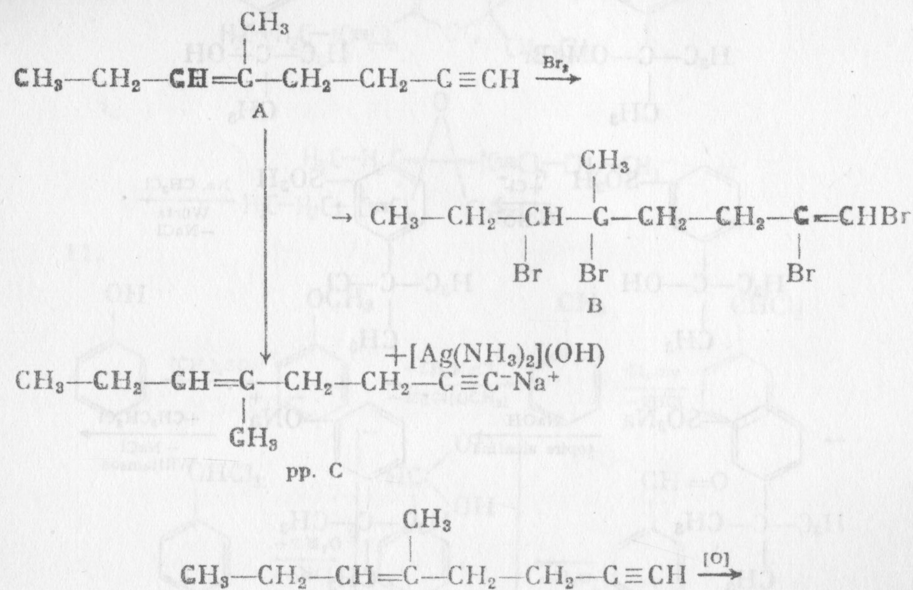
$\rightarrow HO_3S-C_6H_4-C(CH_3)_2OMgBr \xrightarrow[-MgBr(OH)]{H_2O/H_3O^+} HO_3S-C_6H_4-C(CH_3)_2OH$

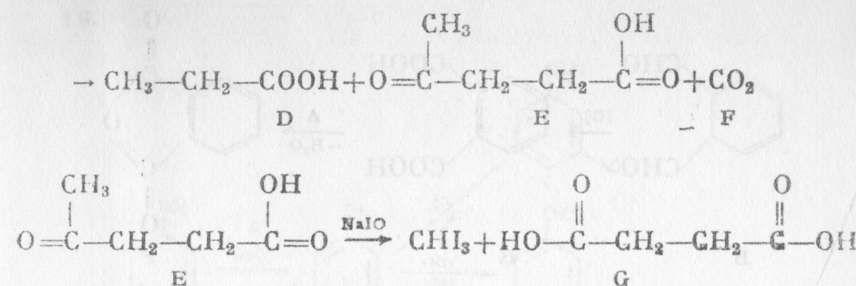
$HO_3S-C_6H_4-C(CH_3)_2OH \xrightarrow[-HO^-]{+Cl^-} HO_3S-C_6H_4-C(CH_3)_2Cl \xrightarrow[\text{Würtz} \; -NaCl]{Na,\ CH_3Cl}$

$\rightarrow NaO_3S-C_6H_4-C(CH_3)_3 \xrightarrow[\text{topire alcalină}]{NaOH} \overset{-}{O}\overset{+}{Na}-C_6H_4-C(CH_3)_3 \xrightarrow[-NaCl \; \text{Williamson}]{+CH_3CH_2Cl}$

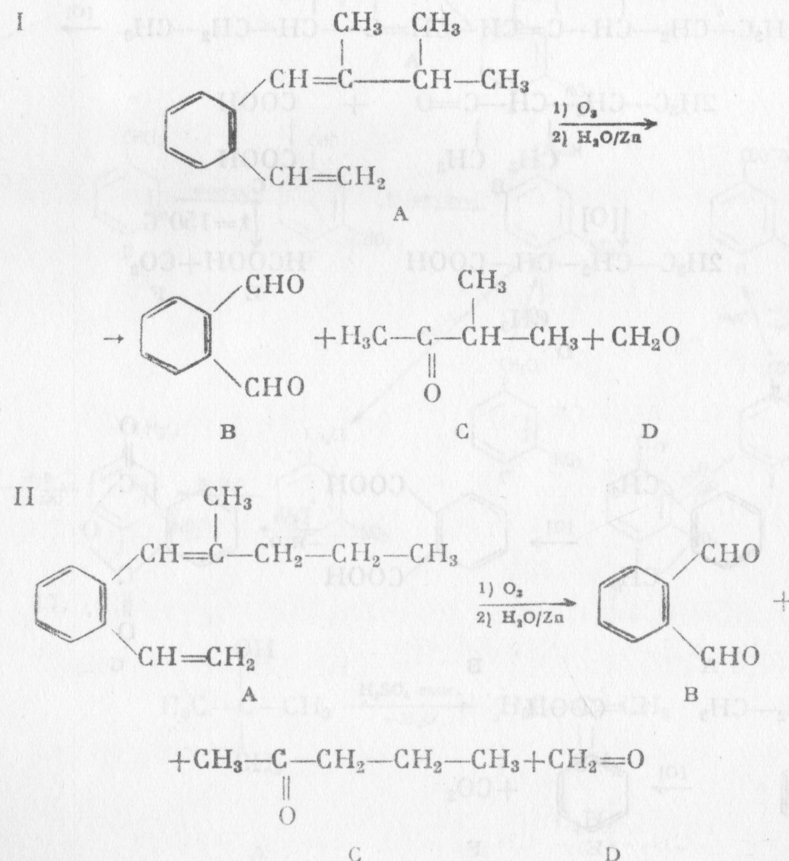

+CO2
NaOH, pres.
Kolbe
COOH
OC2H5
CCl4
NaOH
+H3O+
Reacţie
Reimer
Tienman

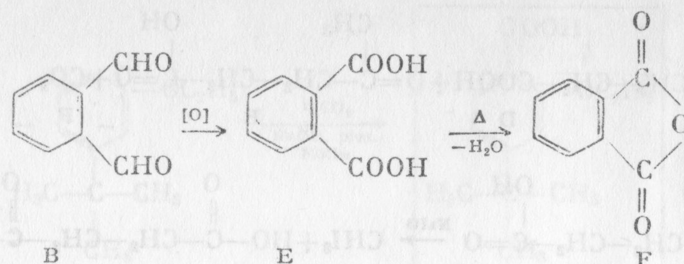
12.


Br2
A
B
+[Ag(NH3)2](OH)
pp. C
[O]

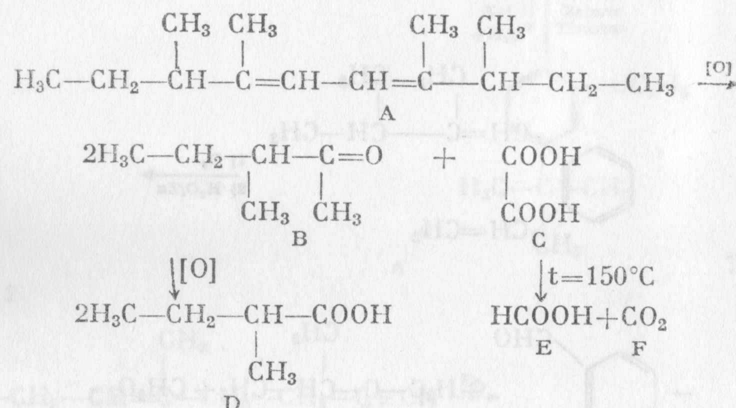

D
E
F
NaIO
E
G

13.

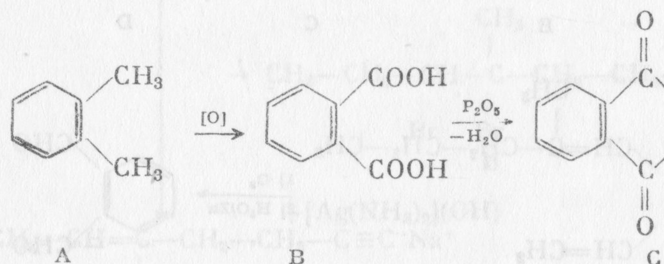

I
1) O3
2) H2O/Zn
A
B
C
D
II
1) O3
2) H2O/Zn
A
B
C
D

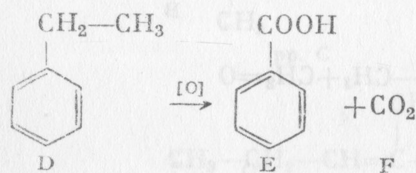

CHO
CHO
[O]
COOH
COOH
A
−H₂O
O
B
E
F

14.

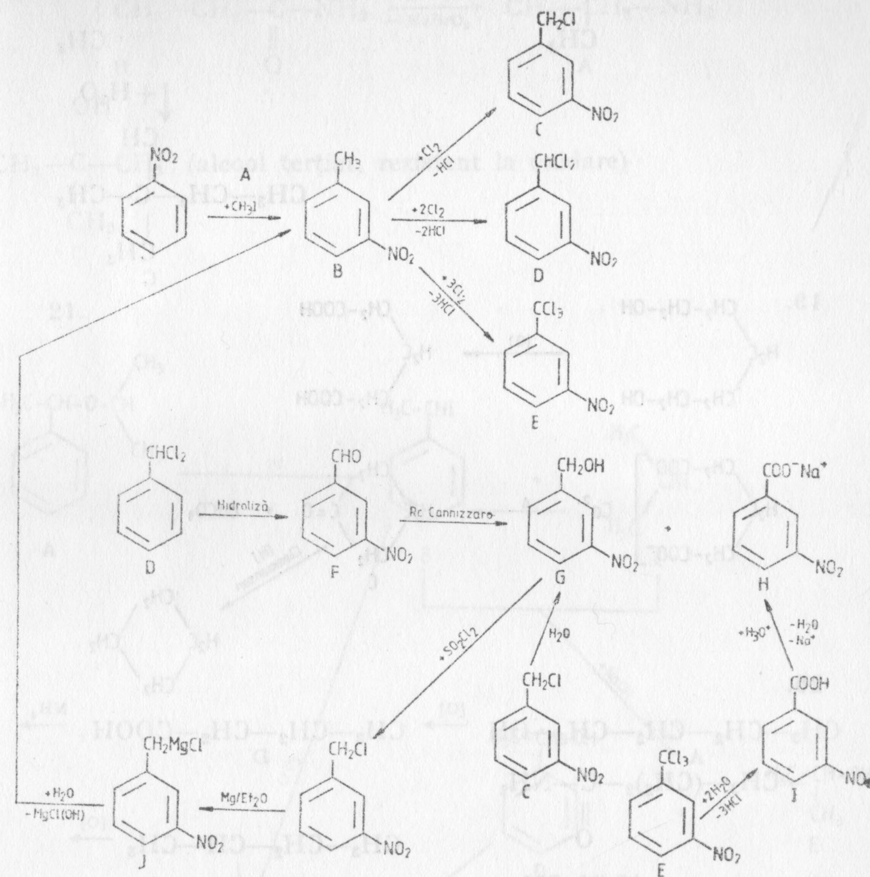

H₃C—CH₂—CH—C=CH—CH=C—CH—CH₂—CH₃
CH₃ CH₃ CH₃ CH₃
A
[O]
2H₃C—CH₂—CH—C=O + COOH
CH₃ CH₃
COOH
B
C
[O]
t=150°C
2H₃C—CH₂—CH—COOH
CH₃
D
HCOOH+CO₂
E
F

15.

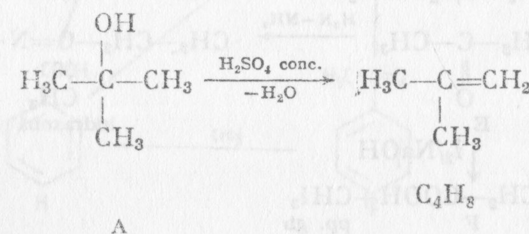

CH₃
CH₃
[O]
COOH
COOH
P₂O₅
−H₂O
O
A
B
C


CH₂—CH₃
[O]
COOH
+CO₂
D
E
F

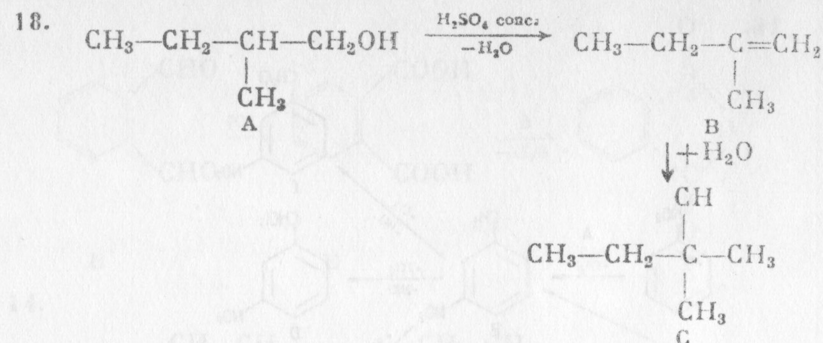
16.


NO₂
A
+CH₃I
CH₃
B
NO₂
+Cl₂
−HCl
+2Cl₂
−2HCl
+3Cl₂
−3HCl
CH₂Cl
C
CHCl₂
D
CCl₃
E
Hidroliză
Rc Cannizzaro
CHO
F
CH₂OH
G
COO⁻Na⁺
H
+H₃O⁺
−H₂O
−Na⁺
COOH
I
+2H₂O
−3HCl
H₂O
+SO₂Cl₂
CH₂MgCl
J
Mg/Et₂O
+H₂O
−MgCl(OH)

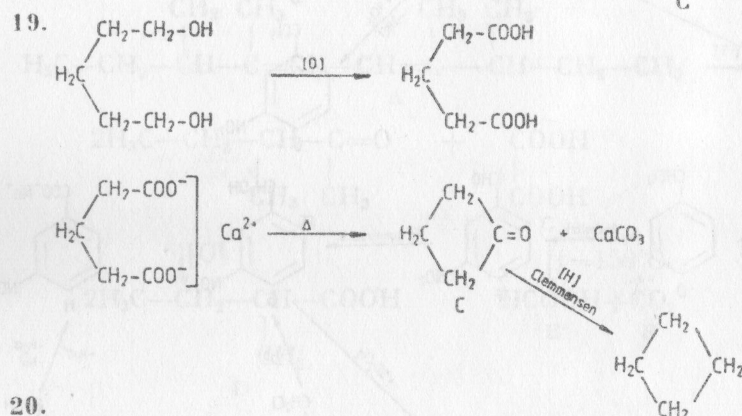
17.


OH
H₃C—C—CH₃
CH₃
H₂SO₄ conc.
−H₂O
H₃C—C=CH₂
CH₃
C₄H₈
A

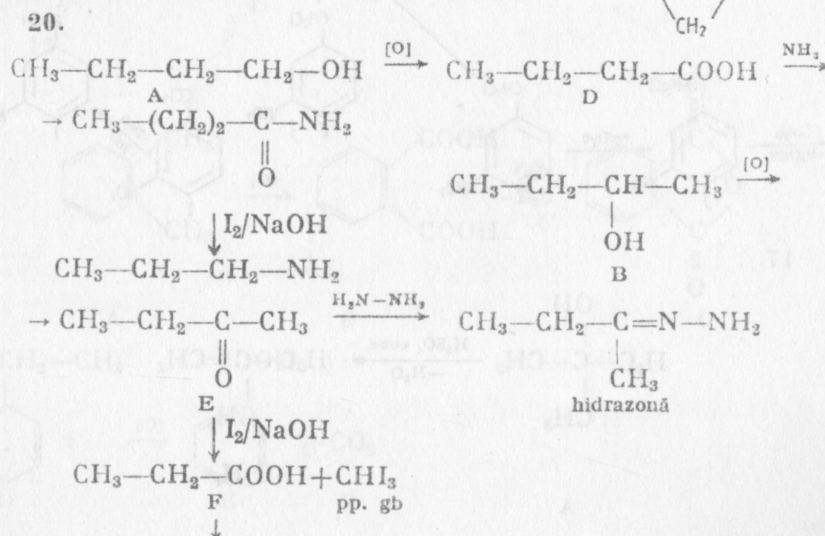
18.

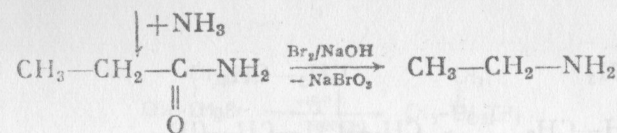

CH3—CH2—CH—CH2OH
CH3
A
H2SO4 conc.
—H2O
CH3—CH2—C=CH2
CH3
B
+H2O
OH
CH3—CH2—C—CH3
CH3
C

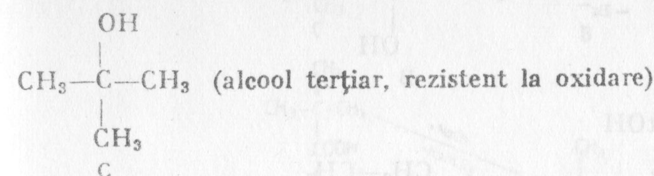
19.


CH2-CH2-OH
H2C
CH2-CH2-OH
[O]
CH2-COOH
H2C
CH2-COOH
CH2-COO⁻
CH2-COO⁻
Ca2+
Δ
C=O
+ CaCO3
C
[H] Clemmensen
CH2
H2C
CH2

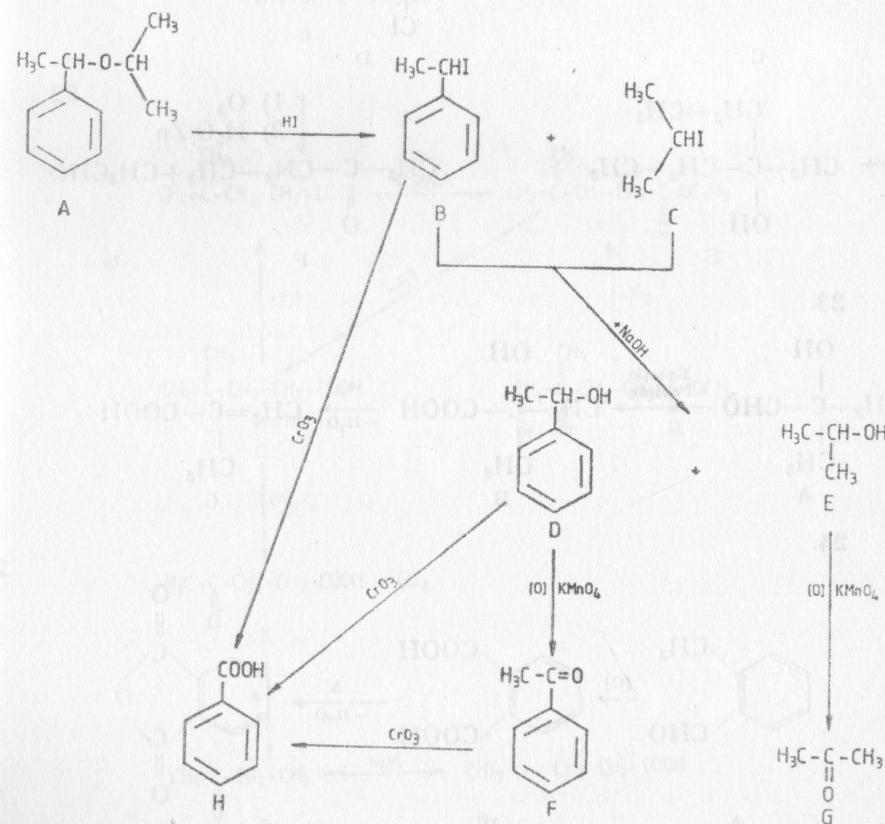
20.


CH3—CH2—CH2—CH2—OH
A
[O]
CH3—CH2—CH2—COOH
D
NH3
→ CH3—(CH2)2—C—NH2
O
CH3—CH2—CH—CH3
OH
B
[O]
I2/NaOH
CH3—CH2—CH2—NH2
→ CH3—CH2—C—CH3
O
E
H2N—NH2
CH3—CH2—C=N—NH2
CH3
hidrazonă
I2/NaOH
CH3—CH2—COOH+CHI3
F
pp. gb

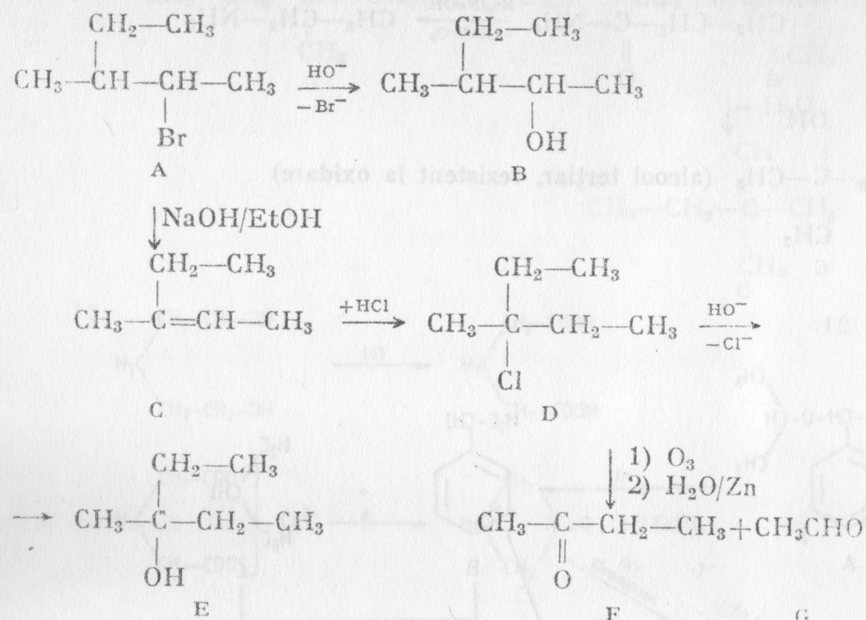

+NH3
CH3—CH2—C—NH2
O
Br2/NaOH
— NaBrO2
CH3—CH2—NH2


OH
CH3—C—CH3 (alcool terțiar, rezistent la oxidare)
CH3
C

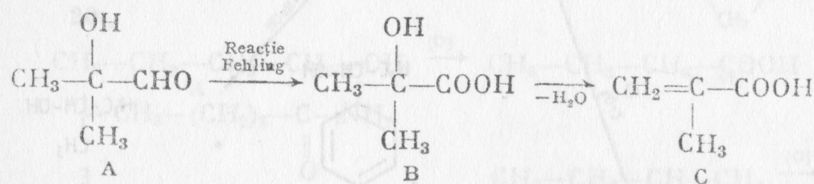
21.


CH3
H3C-CH-O-CH
CH3
A
HI
H3C-CHI
B
+
H3C
CHI
H3C
C
-NaOH
CrO3
H3C-CH-OH
D
+
H3C-CH-OH
CH3
E
CrO3
[O] KMnO4
[O] KMnO4
COOH
H
CrO3
H3C-C=O
F
H3C-C-CH3
O
G

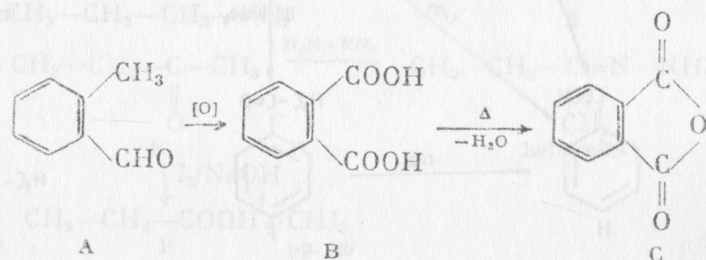
22.



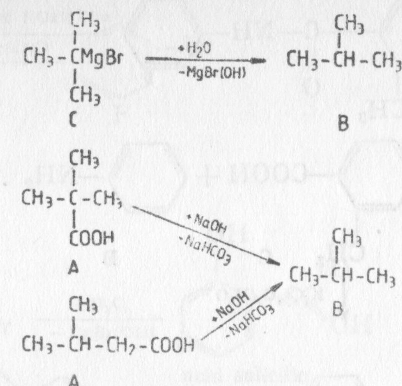
23.



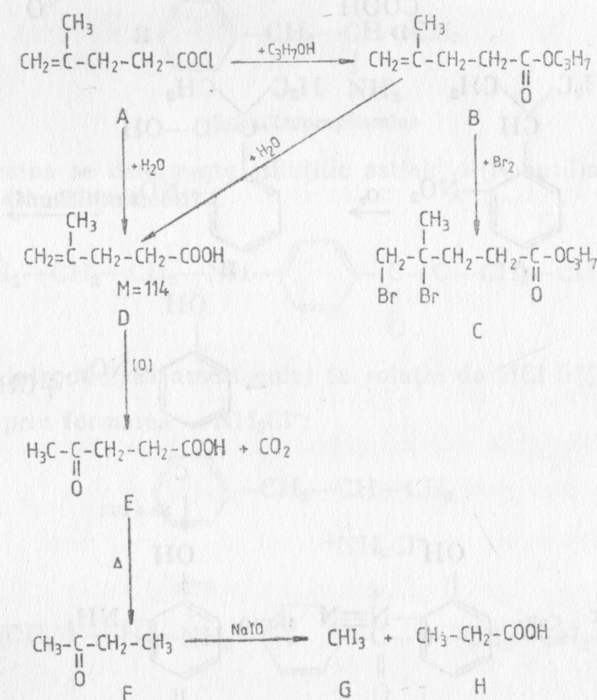
24.



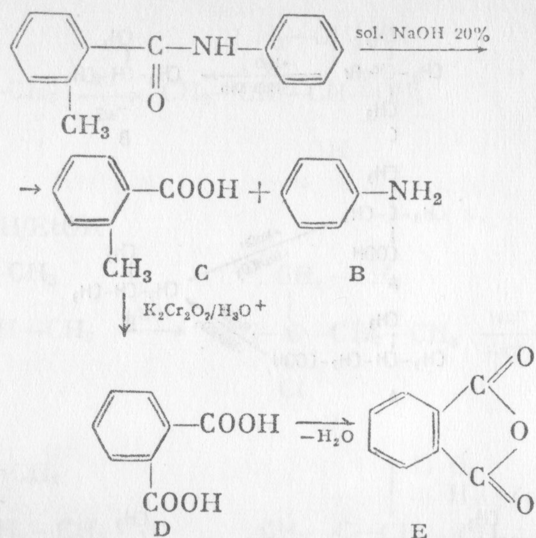
25.



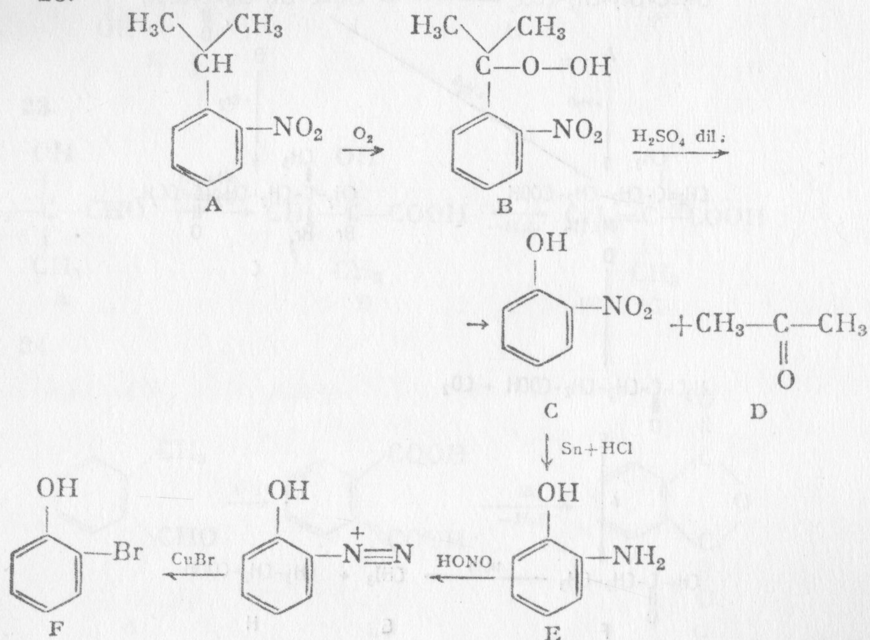
26

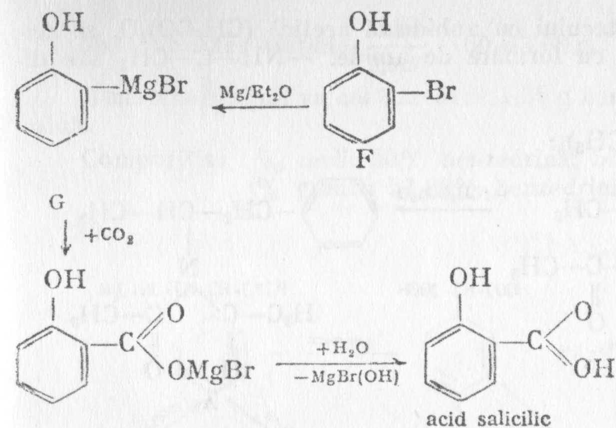


27.

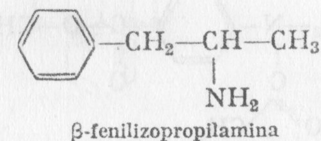


28.



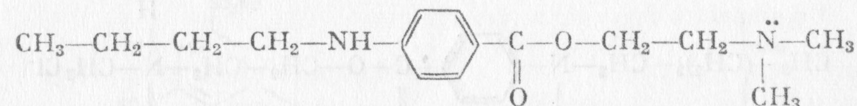


29. a) Benzedrina se denumeşte ştiinţific (conform I.U.P.A.C.) astfel:

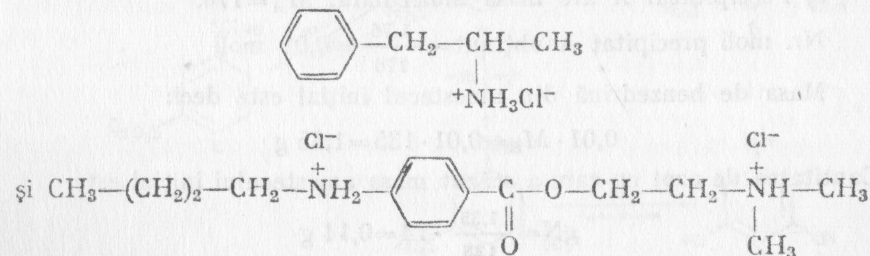


β-fenilizopropilamina

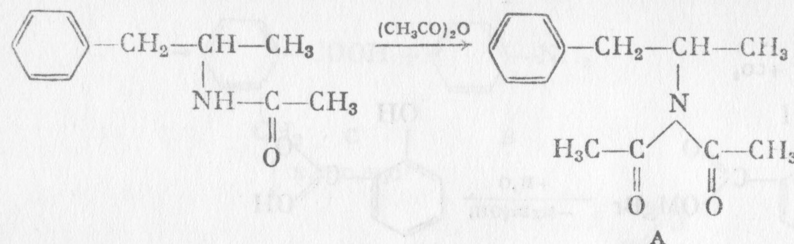
Pentocaina se denumeşte ştiinţific astfel: 4-(N-butil)aminobenzoat de β-N, N-dimetilaminoetil.



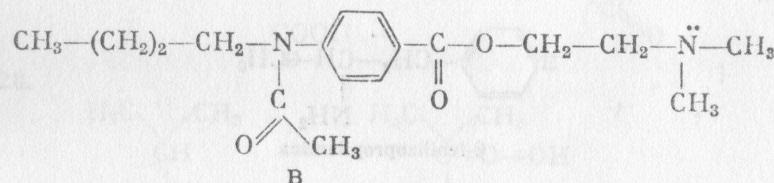
b) La introducerea amestecului în soluţie de HCl 5%, se produce dizolvarea prin formarea $—\overset{+}{N}H_3Cl^-$:



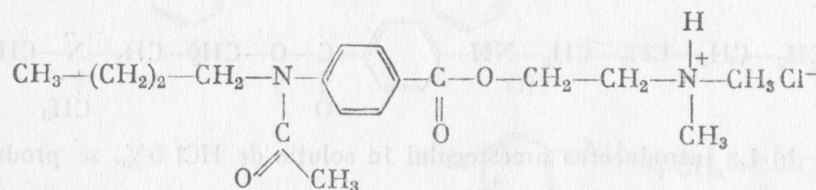
În urma tratării amestecului cu anhidridă acetică $(CH_3CO)_2O$, se acilează gruparea amino, cu formare de amide: $—NH—C(=O)—CH_3$ sau diamide neutre: $—N(COCH_3)_2$:



Precipitatul A obținut este o amidă neutră care nu se dizolvă în HCl 5% (pentru că nu mai este bazică).



B se dizolvă în HCl 5% cu formarea următorului compus:



c) Precipitatul A are masa moleculară: $M_A=176$.

Nr. moli precipitat A obținut$=\frac{1,76}{176}=0,01$ moli

Masa de benzedrină din amestecul inițial este deci:

$$0,01 \cdot M_B=0,01 \cdot 135=1,35 \text{ g}$$

Cantitatea de azot cu care a scăzut masa amestecului inițial este:

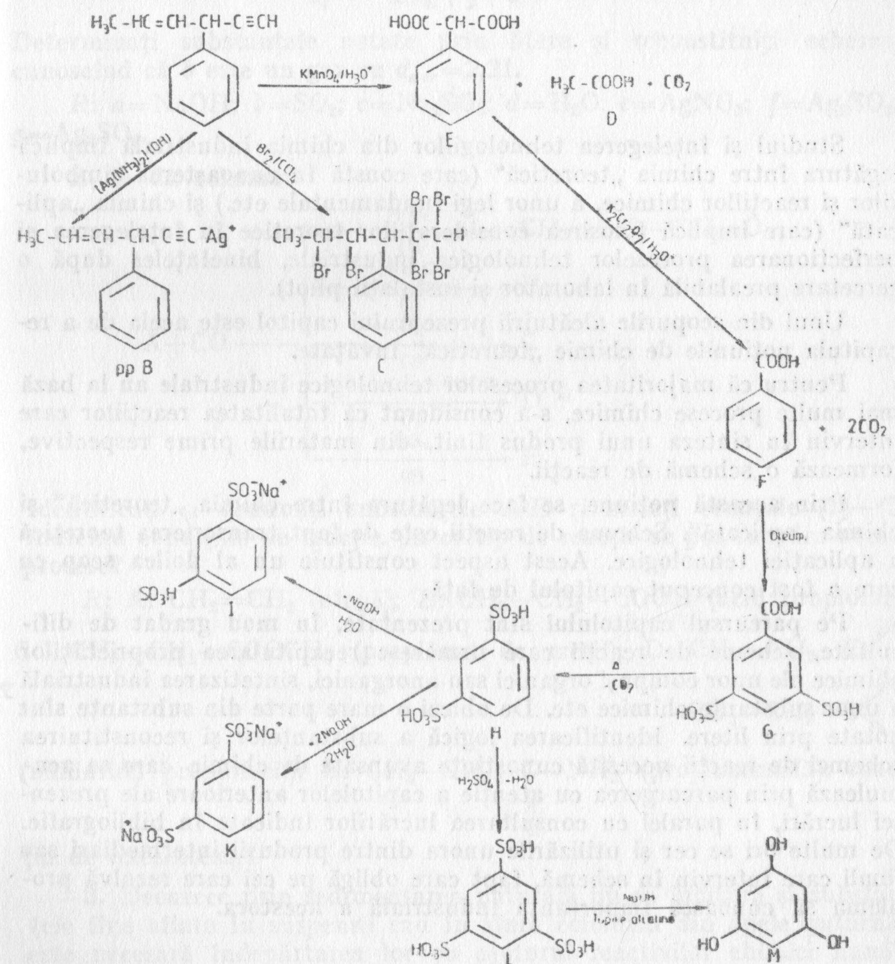
$$gN=\frac{1,35}{135} \cdot 14=0,14 \text{ g}$$

Masa amestec inițial$=\frac{0,14}{3,517} \cdot 100=3,98$ g.

Amestecul inițial va conține deci: 1,35 g benzedrină și 2,63 g pentocaină.

Compoziția: % moli: 50% benzedrină; 50% pentocaină;
% greut.: 33,92% benzedrină; 66,08% pentocaină.

30.



Capitolul 4

SCHEME DE REACȚII CU APLICAȚII DIVERSE

Studiul și înțelegerea tehnologiilor din chimia industrială implică legătura între chimia „teoretică" (care constă în cunoașterea simbolurilor și reacțiilor chimice, a unor legi fundamentale etc.) și chimia „aplicată" (care implică folosirea considerațiilor teoretice în înțelegerea și perfecționarea proceselor tehnologice industriale, bineînțeles după o cercetare prealabilă în laborator și instalații pilot).

Unul din scopurile alcătuirii prezentului capitol este acela de a recapitula noțiunile de chimie „teoretică" învățate.

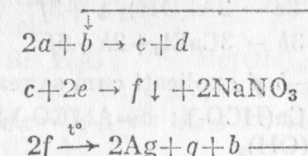
Pentru că majoritatea proceselor tehnologice industriale au la bază mai multe procese chimice, s-a considerat că totalitatea reacțiilor care intervin în sinteza unui produs finit, din materiile prime respective, formează o schemă de reacții.

Prin această noțiune, se face legătura între chimia „teoretică" și chimia „aplicată". Schema de reacții este de fapt transcrierea teoretică a aplicației tehnologice. Acest aspect constituie un al doilea scop cu care a fost conceput capitolul de față.

Pe parcursul capitolului sînt prezentate, în mod gradat de dificultate, scheme de reacții care urmăresc recapitularea proprietăților chimice ale unor compuși organici sau anorganici, sintetizarea industrială a unor substanțe chimice etc. De obicei o mare parte din substanțe sînt notate prin litere. Identificarea logică a substanțelor și reconstituirea schemei de reacții necesită cunoștințe avansate de chimie care se acumulează prin parcurgerea cu atenție a capitolelor anterioare ale prezentei lucrări, în paralel cu consultarea lucrărilor indicate în bibliografie. De multe ori se cer și utilizările unora dintre produșii intermediari sau finali care intervin în schemă, fapt care obligă pe cei care rezolvă problema să cunoască importanța industrială a acestora.

4.1. PROBLEME PROPUSE

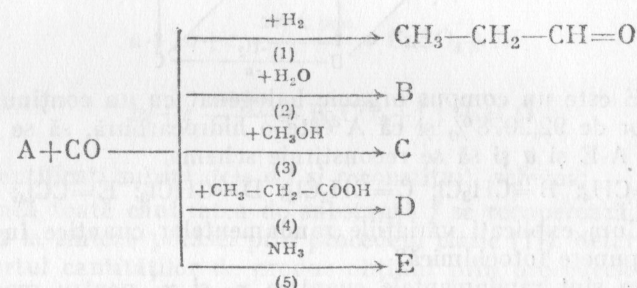
1. Se dă schema următoare:



Determinați substanțele notate prin litere și reconstituiți schema, cunoscînd că b este un gaz cu $d_{aer}=2,21$.

R: a=NaOH; $b=SO_2$; $c=Na_2SO_3$; $d=H_2O$; $e=AgNO_3$; $f=Ag_2SO_3$; $g=Ag_2SO_4$.

2. Se dă schema:

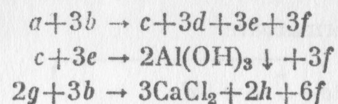


Identificați și denumiți substanțele A-E și scrieți ecuațiile (1)—(5) indicînd condițiile de reacție. În ce tip de reacție se pot încadra aceste procese?

R: A: $CH_2=CH_2$ (etenă); B: $CH_3—CH_2—COOH$ (acid propionic); C: $CH_3—CH_2—COOCH_3$ (propionat de metil); D: $(CH_3—CH_2—CO)_2O$ (anhidridă propionică); E: $CH_3—CH_2—C(=O)—NH_2$ (propionamidă); reacția de oxosinteză.

3. Deoarece prin sedimentarea naturală nu se înlătură și substanțele fine aflate în suspensii sau în stare coloidală din apele naturale, este necesară îndepărtarea lor cu ajutorul reactivilor chimici numiți

coagulanţi. Aceştia sînt săruri de Al^{3+} şi Fe^{3+}, care în mediu alcalin reacţionează conform schemei:

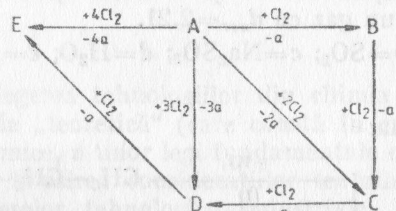


$$a+3b \rightarrow c+3d+3e+3f$$
$$c+3e \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow+3f$$
$$2g+3b \rightarrow 3CaCl_2+2h+6f$$

Identificaţi substanţele *a—h* şi explicaţi cum se realizează sedimentarea.

R: $a=Al_2(SO_4)_3$; $b=Ca(HCO_3)_2$; $c=Al_2(CO_3)_3$; $d=CaSO_4$; $e=H_2O$; $f=CO_2$; $g=FeCl_3$; $h=Fe(OH)_3$.

4. Se dă schema:

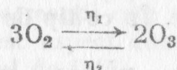


Ştiind că E este un compus organic halogenat cu un conţinut procentual de clor de 92,2078% şi că A este o hidrocarbură, să se identifice substanţele A-E şi *a* şi să se reconstituie schema.

R: $A=CH_4$; $B=CH_3Cl$; $C=CH_2Cl_2$; $D=CHCl_3$; $E=CCl_4$; $a=HCl$.

5. a) Cum explicaţi variaţiile randamentelor cuantice în reacţiile de descompunere fotochimică?

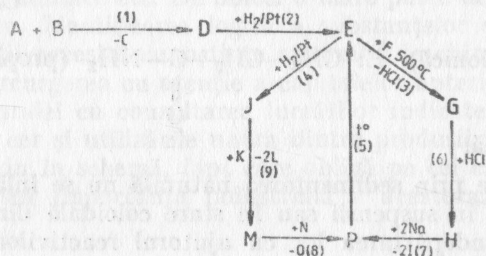
b) Care sînt randamentele cuantice η_1 şi η_2 pentru reacţia fotochimică:



$$3O_2 \underset{\eta_2}{\overset{\eta_1}{\rightleftharpoons}} 2O_3$$

R: a) prin legea lui Einstein; b) $\eta_1=3$; $\eta_2=2$.

6. Schema de mai jos indică două metode industriale de preparare pentru substanţa ciclică gazoasă P, cu 3 atomi de carbon în moleculă:

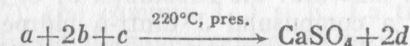


Se cere: a) identificaţi compuşii organici A-P şi reconstituiţi schema. Care dintre cele două procedee de preparare — de mai sus — a lui P este mai economic? b) denumiţi reacţiile (1)÷(9) din schemă. Arătaţi ce acţiune farmacologică are substanţa P şi în acest sens avantajele şi dezavantajele folosirii ei.

R: A: Mg_2C_3; B: H_2O; C: $Mg(OH)_2$; D: $CH\equiv C—CH_3$; E: $CH_2=CH—CH_3$; F: Cl_2; G: $CH_2=CH—CH_2Cl$; H: $Cl(CH_2)_3Cl$; I: NaCl; J: $CH_3—CH_2—CH_3$; K: Br_2; L: HBr; M: $Br—(CH_2)_3—Br$; N: Zn; O: $ZnBr_2$; P: $(CH_2)_3$.

b) (1) — hidroliză; (2), (4) — hidrogenare; (3) — clorurare alilică; (5) — ciclizare la temperatură; (6) — adiţie; (7), (8) — reacţie Wurtz; (9) — halogenare selectivă (reacţie de substituţie).

7. Un procedeu (I) folosit pentru obţinerea carbonatului de potasiu este cel ilustrat în schema:



$$a+2b+c \xrightarrow{220°C,\ pres.} CaSO_4+2d$$



$$2d+e \xrightarrow{calcinare} K_2CO_3+f\uparrow+H_2O$$

1) identificaţi substanţele *a-f* şi reconstituiţi schema;

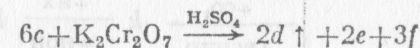
2) dacă toată cantitatea de substanţă *f* se recuperează şi se întrebuinţează la sinteza potasei prin procedeul clasic (II), determinaţi care este raportul cantităţilor de produs obţinut prin procedeele (I) şi (II).

R: 1) $a=K_2SO_4$; $b=CO$; $c=Ca(OH)_2$; $d=HCOOK$; $e=O_2$; $f=CO_2$; 2) $q_{(I)}/q_{(II)}=1$.

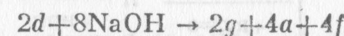
8. Bicromatul de potasiu solid în prezenţă de H_2SO_4 reacţionează cu sărurile acidului *c* formînd un gaz *d*. Prin barbotarea lui *d* într-o soluţie alcalină incoloră se obţine o coloraţie galbenă. Schema transformărilor comentate mai sus este următoarea:



$$2a+H_2SO_4 \rightarrow b+2c$$



$$6c+K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{H_2SO_4} 2d\uparrow+2e+3f$$



$$2d+8NaOH \rightarrow 2g+4a+4f$$

Reconstituiţi schema şi apreciaţi valoarea practică a metodei prezentate.

R: $a=NaCl$; $b=Na_2SO_4$; $c=HCl$; $d=CrO_2Cl_2$; $e=KCl$; $f=H_2O$; $g=Na_2CrO_4$.

9. Schema următoare reprezintă procedeul industrial de obținere a substanței organice J. Compusul halogenat J, utilizat în chirurgie, este un lichid incolor cu miros dulceag eteric și gust dulce arzător.

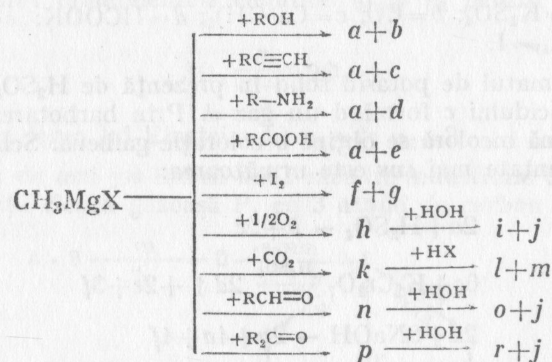
$$2A + B \longrightarrow 2C + D + 2H_2O$$
$$\downarrow +3B$$
$$2E + 3F$$
$$2G + 2H \quad \downarrow +F$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$2COCl_2 \xleftarrow[-2I]{+O_2/h\nu(1)} 2J + Ca(HCOO)_2$$

Știind că J conține trei specii de atomi în moleculă și respectiv 73,196% Cl, se cere: a) identificați substanțele A-J și reconstituiți schema de mai sus; b) interpretați importanța vitală a procesului nedorit (1), specificînd și utilizările de laborator ale substanței J; c) scrieți mecanismul reacției de obținere a compusului J dintr-o hidrocarbură K binecunoscută. Din reacția de halogenare care are loc rezultă, pe lîngă J, compușii halogenați L, M și N. Identificați compușii K—N și specificați utilizările lor industriale.

R: a) A: CH_3CH_2OH; B: $Ca(OCl)_2$; C: $CH_3CH{=}O$; D: $CaCl_2$; E: $Cl_3C{-}CH{=}O$; F: $Ca(OH)_2$; G: CO; H: Cl_2; I: HCl; J: $CHCl_3$.

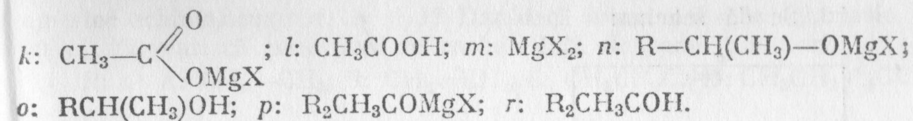
c) K: CH_4; L: CH_3Cl; M: CH_2Cl_2; N: CCl_4.

10. Se dă schema:



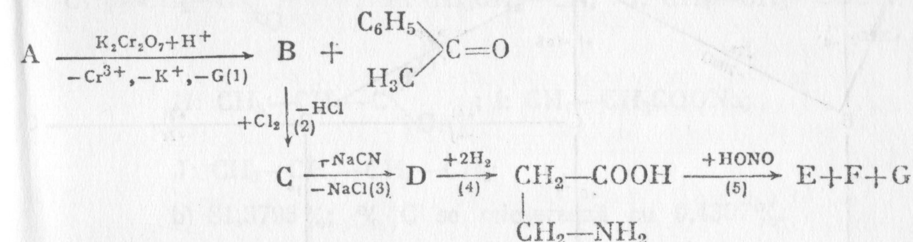
Determinați formulele substanțelor *a*—*r* și reconstituiți schema.

R: *a*: CH_4; *b*: ROMgX; *c*: $R{-}C{\equiv}C{-}MgX$; *d*: RNH—MgX; *e*: RCOOMgX; *f*: CH_3I; *g*: IMgX; *h*: CH_3OMgX; *i*: CH_3OH; *j*: XMg(OH);

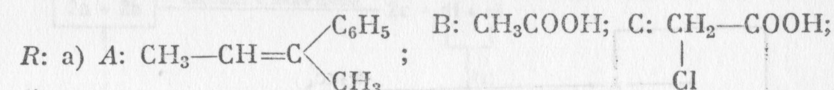


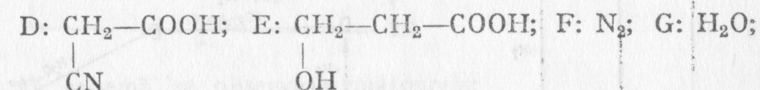
k: $CH_3{-}C(=O){-}OMgX$; *l*: CH_3COOH; *m*: MgX_2; *n*: $R{-}CH(CH_3){-}OMgX$; *o*: $RCH(CH_3)OH$; *p*: R_2CH_3COMgX; *r*: R_2CH_3COH.

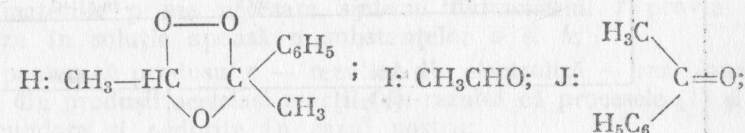
11. Se dă schema:

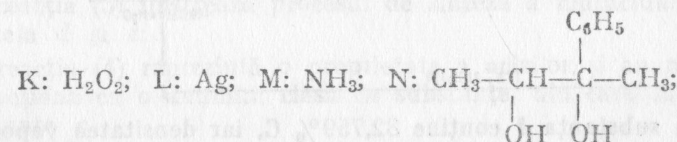


Prin tratarea cu O_3(6) a alchenei A se obține un compus H și prin hidroliza acestuia (7), trei compuși I, J și K. La tratarea compusului I (aldehidă) cu hidroxid diaminoargentic (8) rezultă compușii B, L, M și G iar după oxidarea aceleiași alchene A cu o soluție de $KMnO_4$ (9) se obțin compușii N, O și P. Se cere: a) determinați formulele compușilor A-P și reconstituiți schema; b) discutați procesele REDOX corespunzătoare transformărilor (5), (6), (7), (8) și (9).



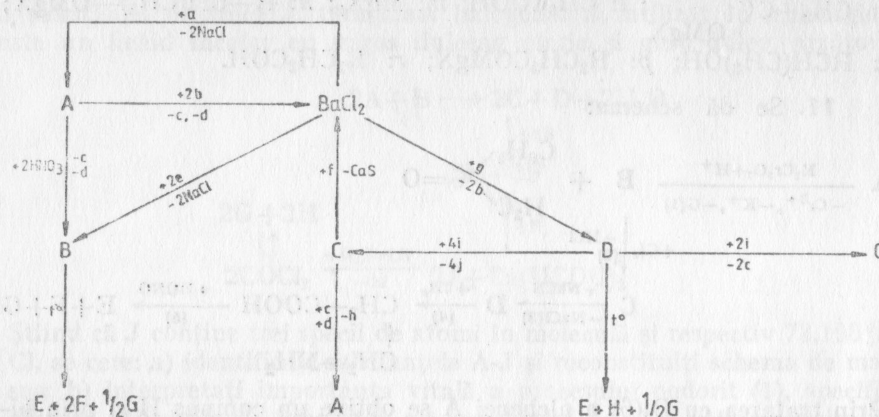






O: $MnO(OH)_2$; P: KOH.

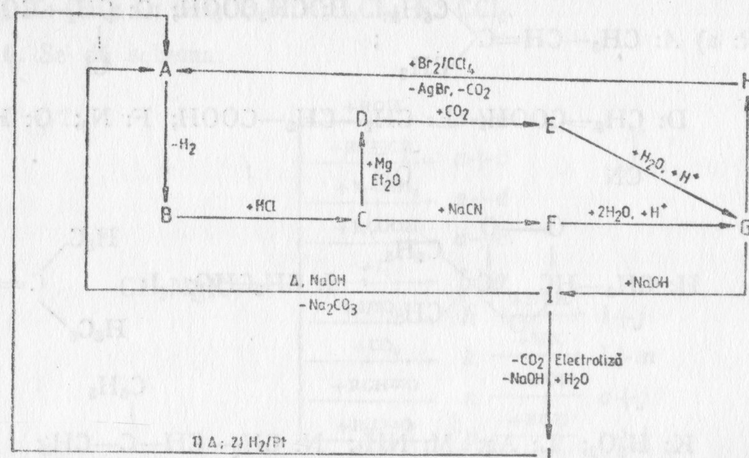
12. Se dă schema:



Identificați substanțele A-H și *a-j* și reconstituiți schema de mai sus.

R: A=$BaCO_3$; B=$Ba(NO_3)_2$; C=BaS; D=$BaSO_4$; E=BaO; F=NO_2; G=O_2; H=SO_2; *a*=Na_2CO_3; *b*=HCl; *c*=CO_2; *d*=H_2O; *e*=$NaNO_3$; *f*=$CaCl_2$; *g*=H_2SO_4; *h*=H_2S; *i*=C; *j*=CO.

13. Se dă schema:



Știind că substanța J conține 82,759% C, iar densitatea vaporilor săi la 300°C și 3 atm este 3,703 g/l, se cere: a) să se identifice substanțele notate prin litere și să se reconstituie schema; b) cît % C conține un amestec echimolecular de A și J? Dar dacă amestecul este echimasic, cu cît % variază procentul de carbon față de cazul anterior?

R: a) A: $CH_3—CH_3$; B: $CH_2=CH_2$; C: CH_3CH_2Cl; D: CH_3CH_2MgCl;

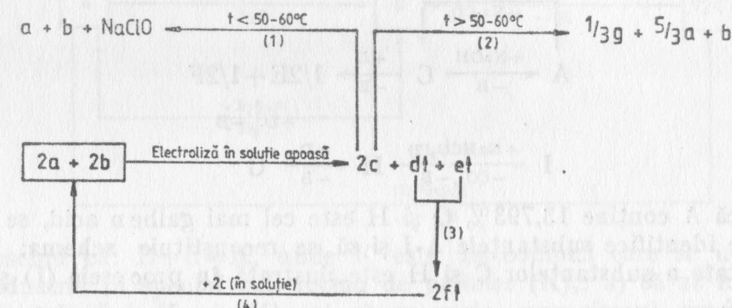
E: $CH_3—CH_2—C(OMgCl)=O$; F: $CH_3CH_2—CN$; G: $CH_3—CH_2—COOH$;

H: $CH_3—CH_2—C(=O)OAg$; I: $CH_3—CH_2COONa$;

J: $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$;

b) 81,3793%; % C se micșorează cu 0,4307%.

14. Un procedeu industrial de obținere a hidracidului *f* este ilustrat în schema următoare:



Din această schemă se observă următoarele:

— materiile prime necesare sintezei hidracidului *f* provin din electroliza în soluție apoasă a substanțelor *a* și *b*;

— pentru că produsul *c* — rezultat din electroliză — reacționează cu unul din produșii aceleiași reacții (*d*), rezultă că procesele (1) și (2) sînt secundare și nedorite în cazul nostru;

— reacția (3) ilustrează procesul de sinteză a hidracidului *f* din substanțele *d* și *e*;

— reacția (4) reprezintă o proprietate a acizilor și anume aceea de a reacționa cu o anumită clasă de substanțe, din care face parte și substanța *c*.

Se cere: 1) identificați substanțele *a-g* și reconstituiți schema de mai sus;

2) specificați condițiile în care ar trebui să se desfășoare reacția de electroliză astfel încît să nu aibă loc nici unul din procesele secundare (1) și (2).

Pot să aibă loc simultan ambele procese secundare? În ce condiții? Discutați.

3) precizați condițiile de desfășurare a reacției (3), scrieți mecanismul acestei reacții și arătați modul în care mersul reacției este influențat de introducerea unei cantități infime de oxigen. Demonstrație.

4) indicați care este proprietatea acizilor, ilustrată de reacția (4) și din ce clasă face parte substanța *c*.

Cum se numește reacția (4) și ce importanță practică are ea în chimie?

R: 1) $a=NaCl$; $b=H_2O$; $c=NaOH$; $d=Cl_2$; $e=H_2$; $f=HCl$; $g=NaClO_3$.

15. Se dă schema:

$$C \xrightarrow[-Na_2CO_3]{+H_2CO_3\ (1)} C$$

$$A \xleftarrow[-B]{+NaOH} C \xrightarrow[-B]{+D} 1/2E+1/2F$$

$$1/2E+1/2F \xrightarrow[-B]{+D} G$$

$$I \xleftarrow[-CO_2,\,-B]{+NaHCO_3(2)} H \xleftarrow[-B]{+D} G$$

Știind că A conține 13,793% O și H este cel mai galben acid, se cere: a) să se identifice substanțele A-I și să se reconstituie schema; b) ce proprietate a substanțelor C și H este ilustrată în procesele (1) și (2). Discuție.

R: a) A: C_6H_5-ONa; B: H_2O; C: C_6H_5-OH;

D: $HNO_3+H_2SO_4$ (amestec nitrat); E: $C_6H_4(NO_2)-OH$ (o-nitrofenol);

F: $O_2N-C_6H_4-OH$; G: $C_6H_3(OH)(NO_2)_2$ (OH; NO_2 în 2 și 4); H: $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (O_2N, NO_2 în 2 și 6, NO_2 în 4);

I: $C_6H_2(ONa)(NO_2)_3$ (O_2N, NO_2 în 2 și 6, NO_2 în 4)

b) aciditatea.

16. Se dă schema:

$$A \xrightarrow{-2E} I$$

$$I \xrightarrow{+1/2E} 1/2C$$

$$A \xrightarrow[-3/2E]{+1/2D} B$$

$$A \xrightarrow[3/2E]{+F} B \xleftarrow[-3/2E]{+1/2F} 1/2C$$

$$A \xrightarrow[-3H]{+3/2G+F} B$$

$$A \xrightarrow[-3/2E]{(1)\ Piroliză} 1/2C$$

Cunoscînd că: B+C=K, unde K este un compus care se utilizează în industrie în special sub formă de polimer $(K)_n$: a) să se identifice substanțele A-I, K și $(K)_n$ și să se scrie mecanismul reacției (1); b) să se reconstituie schema și să se sintetizeze compusul K (prin procese care să nu conțină mai mult de 2 trepte intermediare) din: un oxid, o aldehidă sau o alchenă; c) să se scrie ecuațiile reacțiilor de preparare a compusului B din CH_3OH, CO și compusul F (care este utilizat în tehnica frigului).

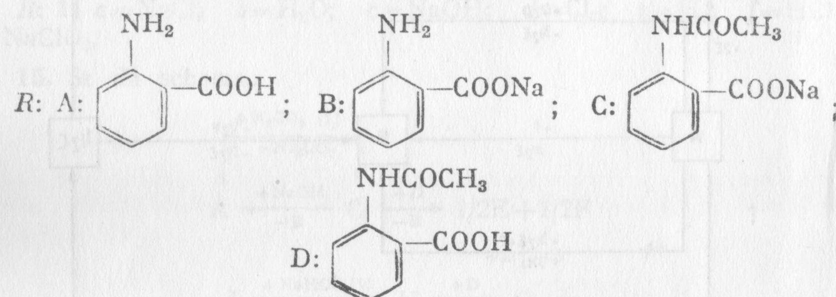
R: a) *A*: CH_4; B: HCN; C: $HC\equiv CH$; D: N_2; E: H_2; F: NH_3; G: O_2;

H: H_2O; I: C; K: ACN; $(K)_n$: $-\!\!\left[CH_2-CH(CN)\right]\!\!-_n$.

17. Acidul N-acetil antranilic D se prepară în laborator după un procedeu care are la bază schema de mai jos:

$$2A \xrightarrow[-b,\ -c]{+a} 2B \xrightarrow[-2e]{+2d} 2C \xrightarrow[-2g]{+2f} 2D\downarrow$$

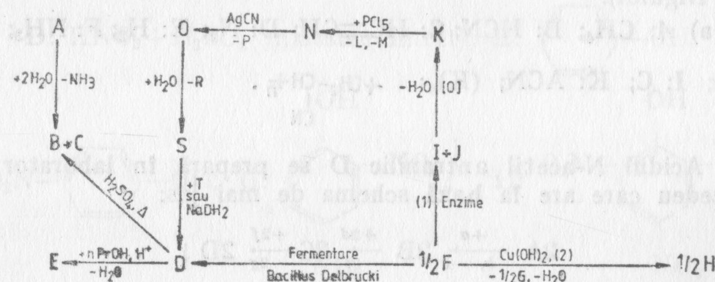
Procesul de sinteză se desfăşoară astfel: se dizolvă o cantitate de acid aromatic monocarboxilic disubstituit A care conţine 10,219% N, într-o soluţie de carbonat alcalin *a* (cu 43,396% metal). După adăugarea la 25—30°C cu agitare a unei cantităţi stoichiometric necesare de anhidridă acidă *d* (cu 47,059% O); masa de reacţie se agită timp de o oră. Se tratează apoi cu o soluţie 32% de acid monobazic *f* (cu 2,7397% H), pînă la precipitare totală. Filtrul D se spală cu apă rece, se tasează, se usucă şi apoi se recristalizează din apă fierbinte. Identificaţi substanţele A-D şi *a-g* şi reconstituiţi schema, specificînd totodată şi utilizările substanţei D.



a: Na_2CO_3; *b*: H_2O; *c*: CO_2; *d*: $(CH_3CO)_2O$; *e*: CH_3COOH; *f*: HCl; *g*: NaCl.

18. Reprezentaţi prin ecuaţii reacţiile chimice care au loc în cadrul procesului industrial de sinteză a acidului ascorbic (vitamina C), din D-glucoză. Precizaţi care este importanţa acestei vitamine pentru organism şi care sînt utilizările ei farmacologice.

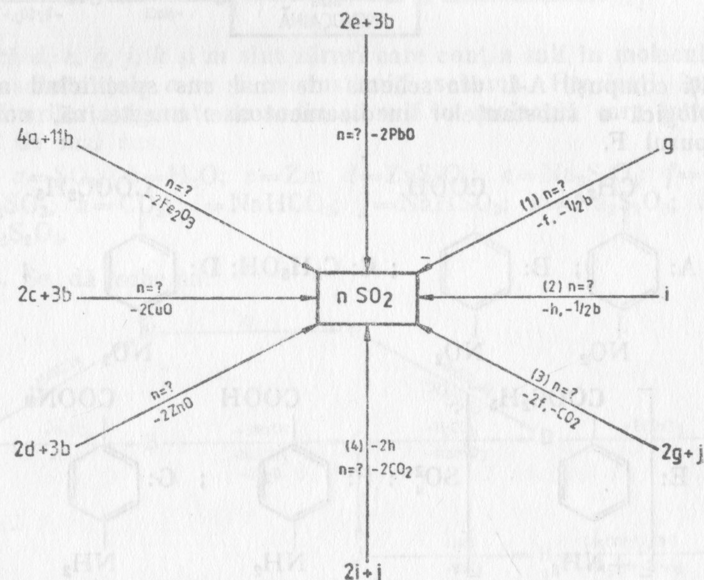
19. Se dă schema:



Ştiind că D este un hidroxiacid cu trei atomi de carbon în moleculă, se cere: a) să se identifice substanţele A-T şi să se reconstituie schema; b) cum se numesc procesele notate prin (1) şi (2) şi ce aplicaţii practice au ele; c) să se scrie formulele izomerilor optici ai substanţei D şi ale acizilor izomeri cu aceasta.

R: A: HCN; B: HCOOH; C: CH_3CHO; D: $CH_3—CH(OH)—COOH$ (acid lactic); E: $CH_3—CH(OH)—COOC_3H_7$; F: $C_6H_{12}O_6$; G: Cu_2O; H: $C_6H_{12}O_7$; I: C_2H_5OH; J: CO_2; K: CH_3COOH; L: $POCl_3$; M: HCl; N: CH_3COCl; O: CH_3COCN; P: AgCl; R: NH_3; S: $CH_3—CO—COOH$; T: H_2.

20. Obţinerea industrială a dioxidului de sulf (respectiv gazelor sulfuroase) se realizează fie prin arderea (prăjirea) în aer a unor sulfuri metalice de puritate ridicată, fie prin descompunerea sulfaţilor unor metale, procese ilustrate în schema următoare:



Ştiind că substanţa *i* conţine acelaşi metal ca substanţa *a* şi că *g* formează o sare hidratată cu două molecule de apă numită ghips, să se reconstituie schema explicînd ce avantaje prezintă procesele (3) şi (4) faţă de (1) şi (2).

Arătați la ce temperaturi pot avea loc reacțiile din schema de mai sus.

R: a=FeS_2; b=O_2; c=CuS; d=ZnS; e=PbS; f=CaO; g=$CaSO_4$; h=FeO; i=$FeSO_4$; j=C.

21. Completați următoarea schemă de reacții care intervin în procesele industriale de sinteză ale substanțelor din chenar (anestezină și novocaină):

$B \xrightleftharpoons[-H_2O]{+C} D \xrightarrow[-2H_2O]{+6\bar{e}+6H^+}$ ANESTEZINĂ $\xrightarrow[-1/2\,Na_2SO_4,\ -1/2\,CO_2,\ -1/2\,H_2O]{+1/2\,Na_2CO_3} 1/2\,E$

$A \xrightarrow[-K_2SO_4,\ -Cr_2(SO_4)_3,\ -4H_2O]{+K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4} B$

$E \rightleftharpoons F$ (+C (H_2SO_4), $-H_2O$)

$F \xrightarrow[-1/2\,CO_2,\ -1/2\,H_2O]{+1/2\,Na_2CO_3} G \xrightarrow[-NaCl]{+H}$ PROCAINĂ sau NOVOCAINĂ

ANESTEZINĂ $\xrightarrow{+I}$ PROCAINĂ sau NOVOCAINĂ; $K \xrightarrow{-C} I$; $L \xrightarrow{-HCl} I$

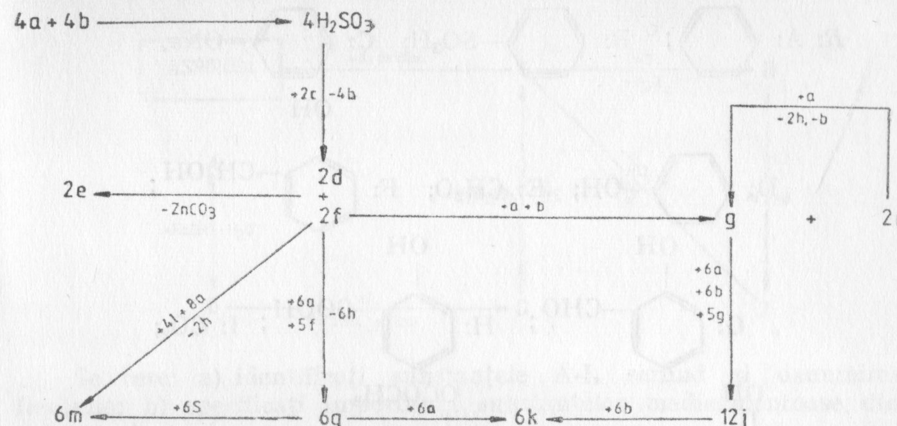
Denumiți compușii A-L din schema de mai sus specificînd acțiunea farmacologică a substanțelor medicamentoase: anestezină, novocaină și compusul F.

R: A: $CH_3-C_6H_4-NO_2$ (p); B: $HOOC-C_6H_4-NO_2$ (p); C: C_2H_5OH; D: $C_2H_5OOC-C_6H_4-NO_2$ (p);

E: $[C_2H_5OOC-C_6H_4-NH_3^+]_2\,SO_4^{2-}$; F: $HOOC-C_6H_4-NH_2$ (p); G: $NaOOC-C_6H_4-NH_2$ (p)

H: $Cl-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$; I: $HO-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$;
J: $HN(C_2H_5)_2$; K: CH_2-CH_2 (cu O în punte); L: $HO-CH_2-CH_2-Cl$.

22. Fabricarea industrială a unor săruri de sodiu derivate din bioxid de sulf este ilustrată de următoarea schemă:



Știind că d, e, g, j, k și m sînt săruri care conțin sulf în moleculă, identificați substanțele a-m și reconstituiți schema. Precizați întrebuințările sărurilor oxigenate de sodiu cu sulf în moleculă care intervin în schema de mai sus.

R: a=SO_2; b=H_2O; c=Zn; d=ZnS_2O_4; e=$Na_2S_2O_4$; f=Na_2CO_3; g=Na_2SO_3; h=CO_2; i=$NaHCO_3$; j=$NaHSO_3$; k=$Na_2S_2O_5$; l=Na_2S; m=$Na_2S_2O_3$.

23. Se dă schema:

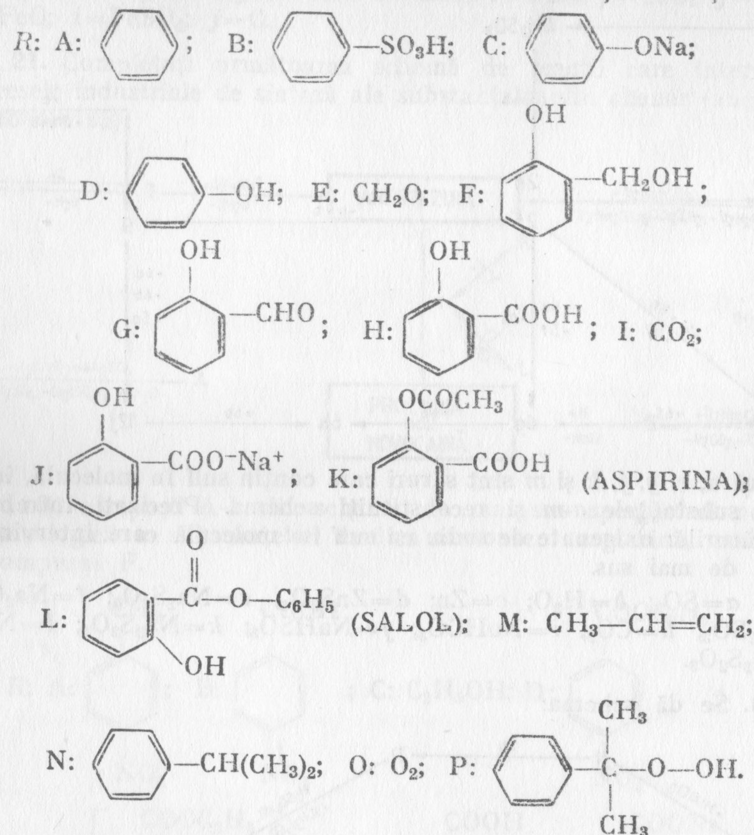
$A \xrightarrow{+M/AlCl_3} N \xrightarrow{+O} P \xrightarrow[-(CH_3)_2CO]{H_2SO_4\ dil.} D$

$A \xrightarrow[+H_2O]{+H_2SO_4} B \xrightarrow[-Na_2SO_3,\ -2H_2O]{+3NaOH} C \xrightarrow[-NaHCO_3]{+H_2CO_3} D \xrightarrow{+E/ZnCl_2} F \xrightarrow{[O]} G$

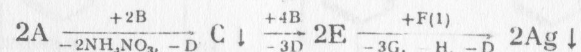
$C \xrightarrow{+I} J \xrightarrow[-NaCl]{+HCl} H$; $G \xrightarrow[-NH_3,\ -H_2O,\ -Ag]{[Ag(NH_3)_2](OH)} H$

$H \xrightarrow[-CH_3COOH]{(CH_3CO)_2O,\ 80-90^\circ C} K$; $H \xrightarrow[-H_2O]{+D} L$

Ştiind că substanţele K şi L sînt folosite ca medicamente, se cere: a) să se identifice substanţele A-P şi să se reconstituie schema; b) să se specifice denumirile uzuale în farmacie ale substanţelor K şi L.



24. Proprietatea de reducător a primului termen din seria aldehidelor (F) este redată în schema de mai jos:

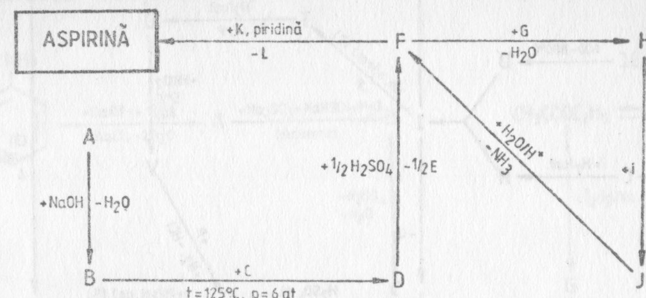


$$2A \xrightarrow[-2NH_4NO_3,\ -D]{+2B} C\downarrow \xrightarrow[-3D]{+4B} 2E \xrightarrow[-3G,\ -H,\ -D]{+F(1)} 2Ag\downarrow$$

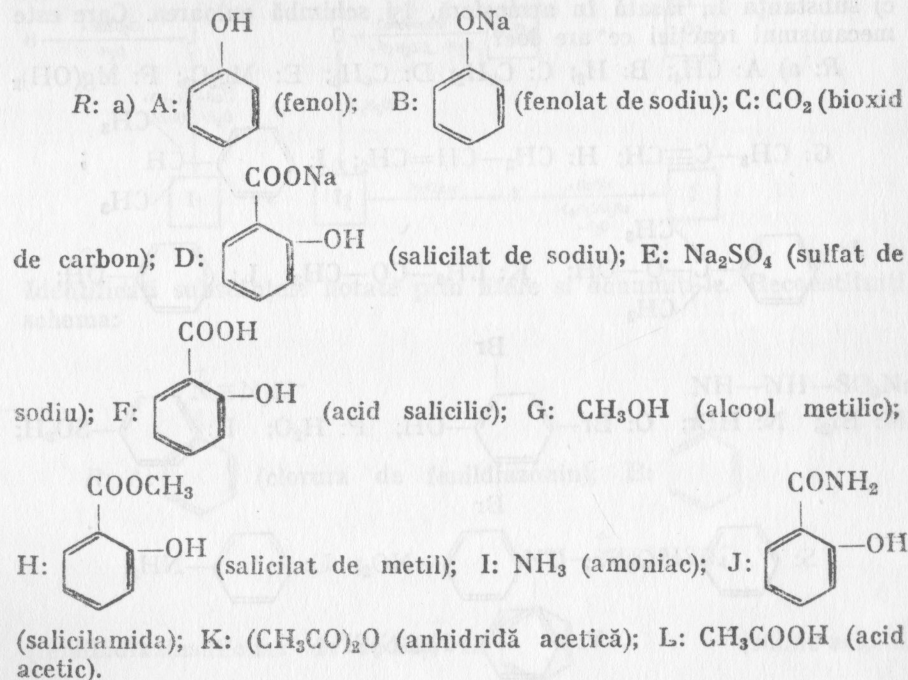
Identificaţi substanţele A-H, reconstituiţi schema, specificaţi cum se numeşte reactivul E şi precizaţi importanţa reacţiei (1) pentru clasa aldehidelor.

R: $A{=}AgNO_3$; $B{=}NH_4OH$; $C{=}Ag_2O$; $D{=}H_2O$; $E{=}[Ag(NH_3)_2](OH)$; $F{=}CH_2O$; $G{=}NH_3$; $H{=}HCOONH_4$.

25. Schema următoare cuprinde ecuaţiile reacţiilor care stau la baza procedeelor industriale de preparare a unor substanţe medicamentoase

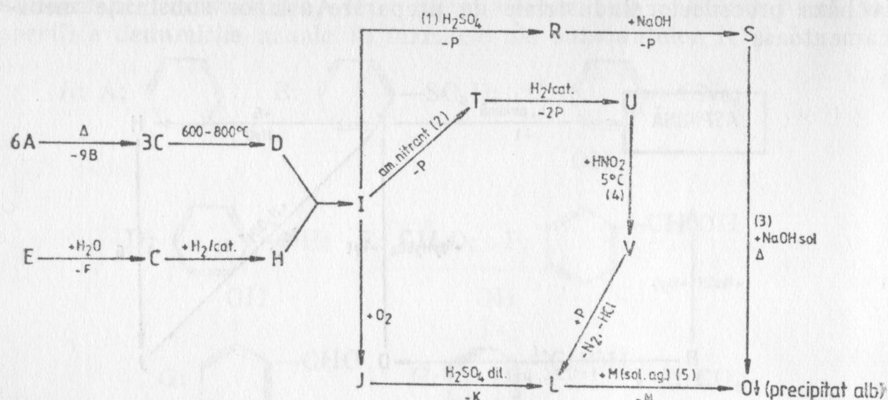


Se cere: a) identificaţi substanţele A-L scriind şi denumirea fiecăreia; b) specificaţi importanţa substanţelor medicamentoase din schema de mai sus.



(salicilamida); K: $(CH_3CO)_2O$ (anhidridă acetică); L: CH_3COOH (acid acetic).

26. Se dă schema:



Ştiind că L şi K se obţin industrial prin unul din procesele indicate în schemă şi că E este o substanţă anorganică, se cere: a) identificaţi substanţele A-V şi reconstituiţi schema; b) denumiţi procesele (1)—(5); c) substanţa L, lăsată în atmosferă, îşi schimbă culoarea. Care este mecanismul reacţiei ce are loc?

R: a) A: CH_4; B: H_2; C: C_2H_2; D: C_6H_6; E: Mg_2C_3; F: $Mg(OH)_2$; G: $CH_3—C\equiv CH$; H: $CH_3—CH=CH_2$; I: $C_6H_5—CH(CH_3)_2$;

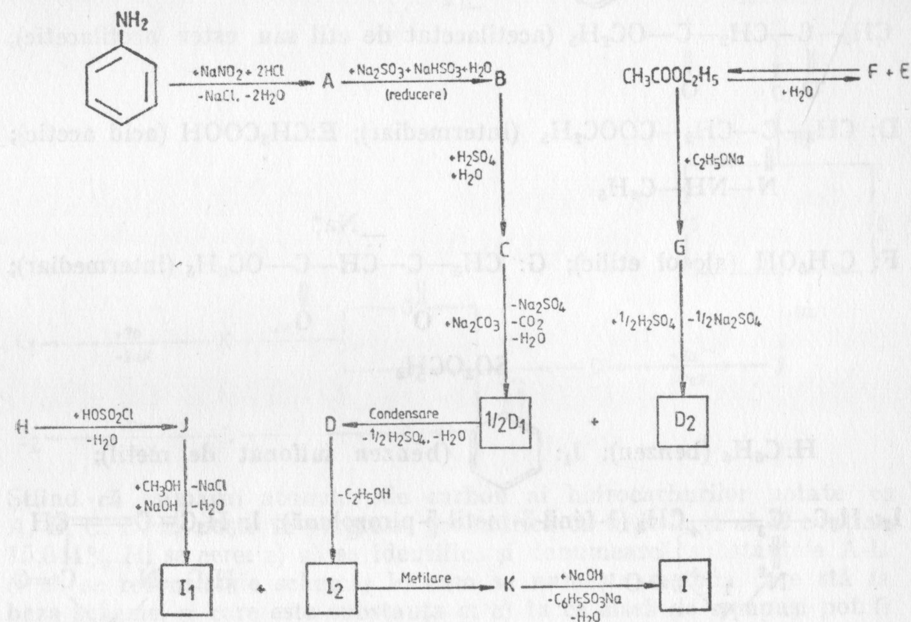
J: $C_6H_5—C(CH_3)_2—O—OH$; K: $CH_3—CO—CH_3$; L: $C_6H_5—OH$;

M: Br_2; N: HBr; O: $Br—C_6H_2(Br)_2—OH$ (2,4,6-tribromfenol); P: H_2O; R: $C_6H_5—SO_3H$;

S: $C_6H_5—SO_3Na$; T: $C_6H_5—NO_2$; U: $C_6H_5—NH_2$;

V: $C_6H_5—\overset{+}{N}\equiv N]Cl^-$.

27. Antipirina este un intermediar preţios în tehnologia de fabricaţie a unor medicamente analgezice nenarcotice ca: piramidon şi algocalmin. În schema de mai jos se prezintă reacţiile după care are loc prepararea antipirinei I, din intermediarii I_1 şi I_2:



Identificaţi substanţele notate prin litere şi denumiţi-le. Reconstituiţi schema:

R: A: $C_6H_5—\overset{+}{N}\equiv N]Cl^-$ (clorura de fenildiazoniu); B: $C_6H_5—NH—NH—SO_3Na$ (fenilhidrazinsulfonat de sodiu); C: $C_6H_5—NH—\overset{+}{N}H_3]HSO_4^-$ (sulfat acid de

fenilhidrazină); D_1: $\left[C_6H_5-\overset{+}{N}H-NH_3\right]_2 SO_4^{2-}$ (sulfat de fenilhidrazină); D_2:

$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$ (acetilacetat de etil sau ester acetilacetic);

D: $CH_3-\underset{\underset{N-NH-C_6H_5}{\|}}{C}-CH_2-COOC_2H_5$ (intermediar); E: CH_3COOH (acid acetic);

F: C_2H_5OH (alcool etilic); G: $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{Na^+}{-}}{\ddot{C}H}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$ (intermediar);

H: C_6H_6 (benzen); I_1: $C_6H_5-SO_2OCH_3$ (benzen sulfonat de metil);

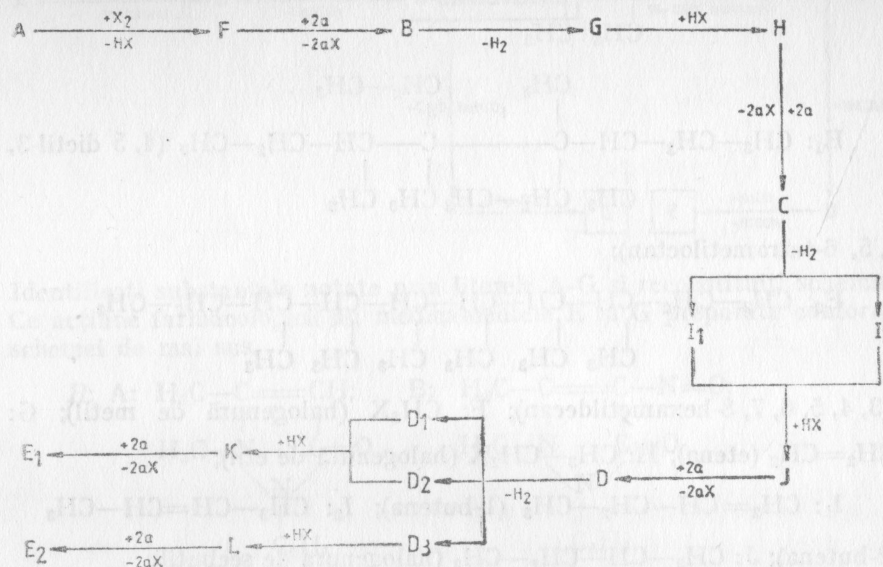
I_2: $H_3C-C_3-{}_4CH_2$, $N^2=C_3$, $^5C=O$, $N^1-C_6H_5$ (1-fenil-3-metil-5-pirazolonă); I: $H_3C-C=CH$, H_3C-N, $C=O$, $N-C_6H_5$

(antipirină, fenazonă sau: 1-fenil-2, 3-dimetil-5-pirazolonă);

J: $C_6H_5-SO_2Cl$ (benzen sulfoclorură); K: $\left[H_3C-C=CH,\ H-N^{\oplus},\ C=O,\ H_3C-N-C_6H_5\right]C_6H_5SO_3^-$

(benzen sulfonat de antipirină).

28. Se dă schema:



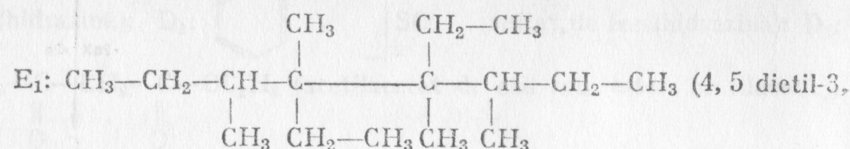
Ştiind că numărul atomilor de carbon ai hidrocarburilor notate cu A, B, C, D, E creşte în progresie geometrică de raţie 2, şi că E conţine 15,044% H, se cere: a) să se identifice şi denumească substanţele A-L şi să se reconstituie schema; b) cum se numeşte metoda care stă la baza schemei şi care este substanţa *a*; c) în ce clasă de compuşi pot fi încadrate substanţele I_1, I_2, D_1, D_2, D_3, E_1, E_2? Discuţie; d) cît % C conţine un amestec de E_1 şi E_2?

R: a) A: CH_4 (metan); B: CH_3-CH_3 (etan); C: $CH_3-CH_2-CH_3$ (n butan); D: $CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_3$ (3, 4-dimetilhexan);

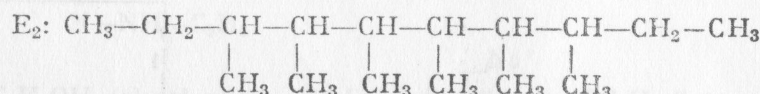
D_1: $CH_2=\overset{CH_2-CH_3}{C}-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_3$ (2-etil-3-metil pentenă-1);

D_2: $CH_3-CH=\underset{CH_3}{C}-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_3$ (3, 4-dimetil hexenă-2);

D_3: $CH_2{=}CH{-}CH{-}CH{-}CH_2{-}CH_3$ (3, 4-dimetilhexenă-1);
CH_3 CH_3

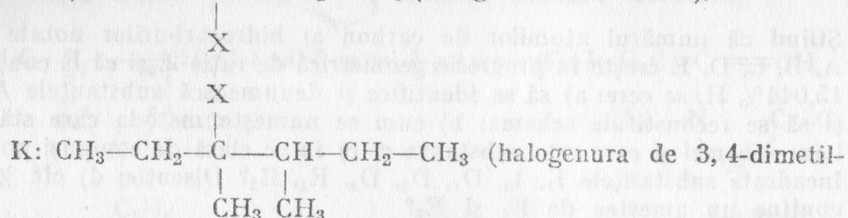


4, 5, 6-tetrametiloctan);

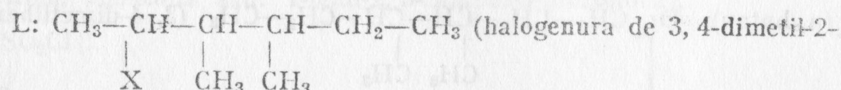


(3, 4, 5, 6, 7, 8-hexametildecan); F: CH_3X (halogenură de metil); G: $CH_2{=}CH_2$ (etena); H: $CH_3{-}CH_2X$ (halogenură de etil);

I_1: $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ (1-butena); I_2: $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ (2-butena); J: $CH_3{-}CH{-}CH_2{-}CH_3$ (halogenura de secbutil);



3-hexil);

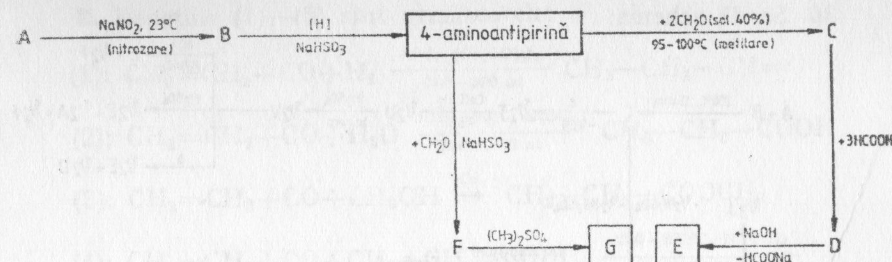


hexil).

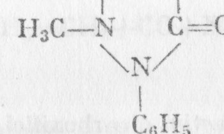
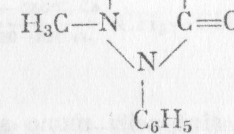
b) metoda Würtz; a: Na (sau Zn); c) clasa izomerilor; d) 84,956% C.

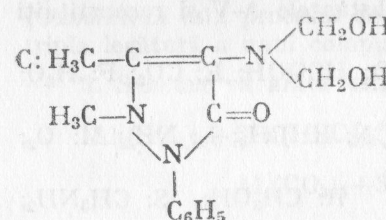
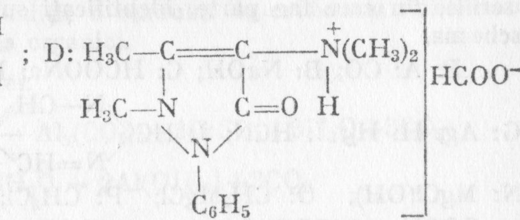
29. Piramidonul și algocalminul sînt două medicamente analgezice nenarcotice frecvent utilizate în medicină. Materia primă din care se obțin este 1-fenil-2, 3 dimetil-5-pirazolona sau antipirina.

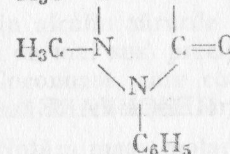
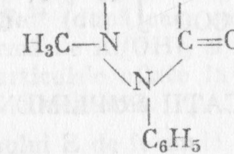
Se dă mai jos schema reacțiilor care intervin în procesul tehnologic de preparare a piramidonului (E) și algocalminului (G):

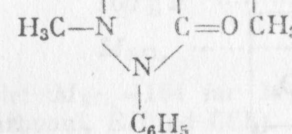


Identificați substanțele notate prin literele A-G și reconstituiți schema. Ce acțiune farmacologică au medicamentele E și G preparate conform schemei de mai sus.

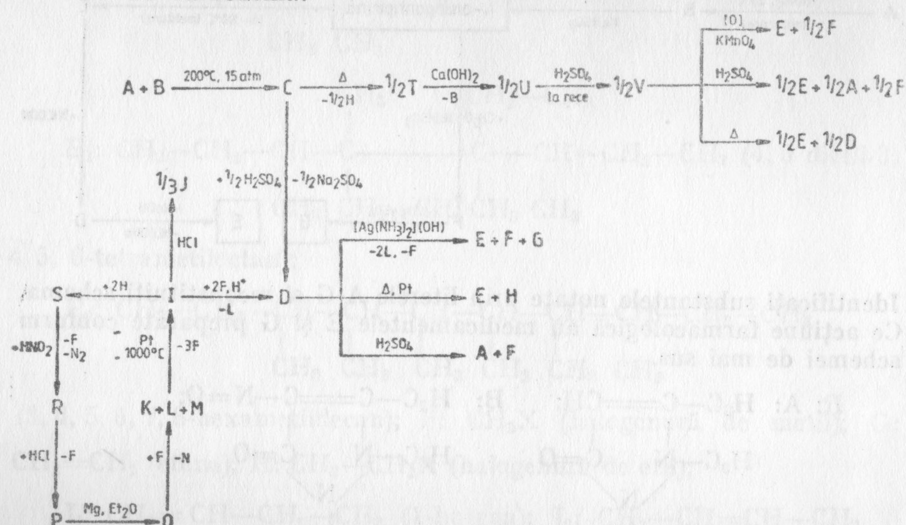
R: A:  B: 

C:  ; D: 

E:  F: 

G:  (algocalmin, novalgin sau noramino piridinmetan sulfonat de sodiu).

30. Se dă schema:



Ştiind că D şi V sînt acizi mono şi respectiv dicarboxilici, primii în seriile din care fac parte, identificaţi substanţele A-V şi reconstituiţi schema.

R: A: CO; B: NaOH; C: HCOONa; D: HCOOH; E: CO_2; F: H_2O;

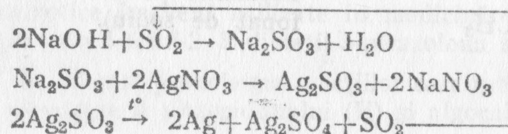
G: Ag; H: H_2; I: HCN; J: $HC\langle{}^{N-CH}_{N=HC}\rangle N$; K: CH_4; L: NH_3; M: O_2;

N: MgCl(OH); O: CH_3MgCl; P: CH_3Cl; R: CH_3OH; S: CH_3NH_2;

T: $\begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix}$; U: $\left[\begin{matrix} COO^- \\ | \\ COO^- \end{matrix}\right] Ca^{2+}$; V: $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$

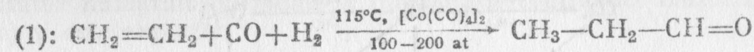
4.2. INDICAŢII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE

1. $M_b = 28,96 \cdot 2,21 \cong 64$, de unde rezultă că gazul este SO_2. Schema va fi următoarea:

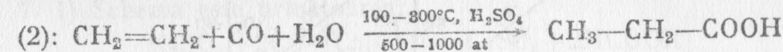


$$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$
$$Na_2SO_3 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2SO_3 + 2NaNO_3$$
$$2Ag_2SO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Ag + Ag_2SO_4 + SO_2$$

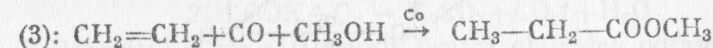
2. Reacţiile (1)—(5) sînt următoarele:

(1): 

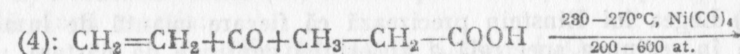
$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[100-200\ at]{115^\circ C,\ [Co(CO)_4]_2} CH_3{-}CH_2{-}CH{=}O$$

(2): 

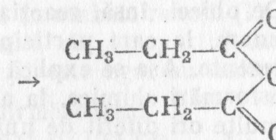
$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2O \xrightarrow[500-1000\ at]{100-300^\circ C,\ H_2SO_4} CH_3{-}CH_2{-}COOH$$

(3): 

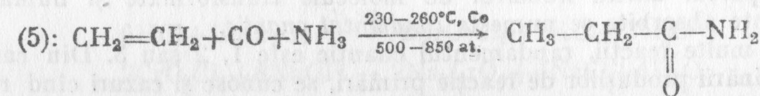
$$CH_2{=}CH_2 + CO + CH_3OH \xrightarrow{Co} CH_3{-}CH_2{-}COOCH_3$$

(4): 

$$CH_2{=}CH_2 + CO + CH_3{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow[200-600\ at.]{230-270^\circ C,\ Ni(CO)_4}$$



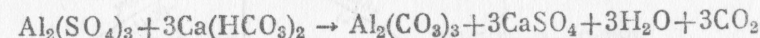
$$\rightarrow (CH_3{-}CH_2{-}CO)_2O$$

(5): 

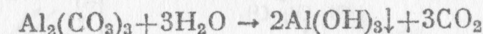
$$CH_2{=}CH_2 + CO + NH_3 \xrightarrow[500-850\ at.]{230-260^\circ C,\ Co} CH_3{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2$$

Tipul de reacţie care include procesele (1)—(5) este reacţia de *oxosinteză*. (Oxosinteza este procesul de adiţie a oxidului de carbon la dubla sau tripla legătură a unui compus organic).

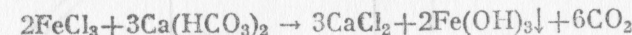
3. Schema va arăta astfel:



$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow Al_2(CO_3)_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O + 3CO_2$$



$$Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2$$



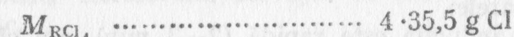
$$2FeCl_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 3CaCl_2 + 2Fe(OH)_3\downarrow + 6CO_2$$

În mediu alcalin sărurile de Al^{3+} şi Fe^{3+} (după cum se observă şi din reacţiile de mai sus) precipită sub formă de $Al(OH)_3$ şi $Fe(OH)_3$, precipitate floconoase, care coagulează particulele aflate în suspensie şi le antrenează în căderea lor, grăbind sedimentarea.

4. Notăm masa molară a compusului E de formulă RCl_4 cu M_{RCl_4}. Putem scrie deci:



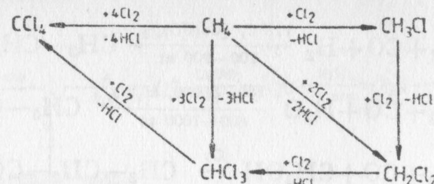
$$100\ g\ E \ \cdots\cdots\cdots\cdots\ 92,2078\ g\ Cl$$



$$M_{RCl_4} \ \cdots\cdots\cdots\cdots\ 4 \cdot 35,5\ g\ Cl$$

de unde: $M_{RCl_4} = 154$ iar $M_R = 154 - 4 \cdot 35,5 = 12$ (vom deduce că R este carbonul, E fiind CCl_4).

Schema se va întocmi astfel:

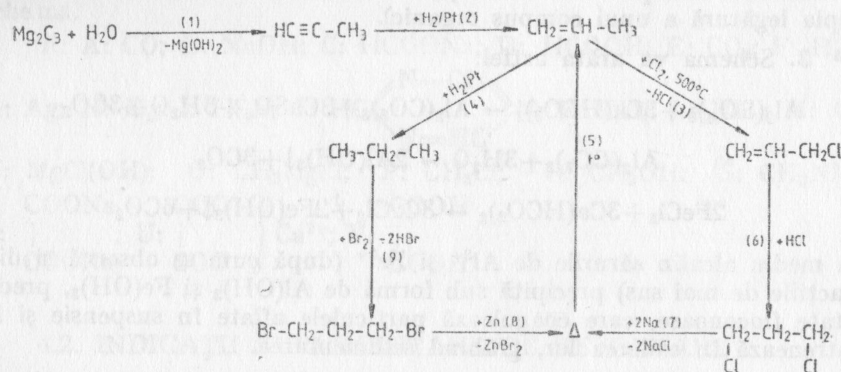


5. a) Legea lui Einstein precizează că fiecare cuantă de lumină absorbită în regiunea spectrală a absorbției continue dă naștere unei reacții chimice elementare. De obicei, însă, reacția elementară primară este urmată de reacții secundare, la care participă molecule ale reactantului sau alte molecule prezente. Așa se explică și faptul că numărul de molecule, care suferă transformări chimice, la absorbția unei cuante de lumină, este de cele mai multe ori diferit de unitate.

Raportul dintre numărul de molecule transformate și numărul de cuante absorbite se numește *randament cuantic.*

În multe reacții, randamentul cuantic este 1, 2 sau 3. Din cauza recombinării produșilor de reacție primari, se cunosc și cazuri cînd randamentul cuantic este mai mic decît unitatea.

6. a) Schema va fi următoarea:



Pentru obținerea substanței P, procedeul mai economic este cel care folosește ca intermediar diclorpropanul.

b) Ciclopropanul este un anestezic cu potență mare. Folosirea lui prezintă următoarele:

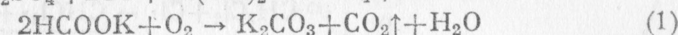
— avantaje: inducția este rapidă (2—3 min), are efect analgezic (conc. 1% vol.), relaxare musculară bună, nu irită mucoasele, nu deprimă respirația și nu afectează funcțiile hepatice (ficat) și renale.

— dezavantaje: aritmii cardiace (tulburări caracterizate prin inegalitatea numărului ritmului și intensității contracției mușchiului cardiac) și este exploziv.

7. 1) Schema este următoarea:

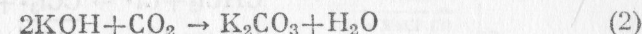


$$K_2SO_4+2CO+Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4+2HCOOK$$



$$2HCOOK+O_2 \rightarrow K_2CO_3+CO_2\uparrow+H_2O \quad (1)$$

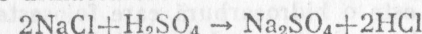
2) Procedeul clasic (II) folosit pentru obținerea potasei se desfășoară după reacția:



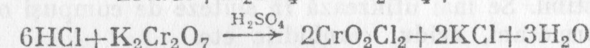
$$2KOH+CO_2 \rightarrow K_2CO_3+H_2O \quad (2)$$

După cum se observă în ambele reacții (1) și (2) raportul $CO_2 : K_2CO_3 = 1:1$, de unde rezultă că și raportul cantităților de potasă obținută din aceste două reacții este egal cu unitatea ($q_{(I)}/q_{(II)}=1$).

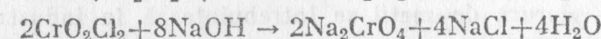
8. Schema este următoarea:



$$2NaCl+H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4+2HCl$$



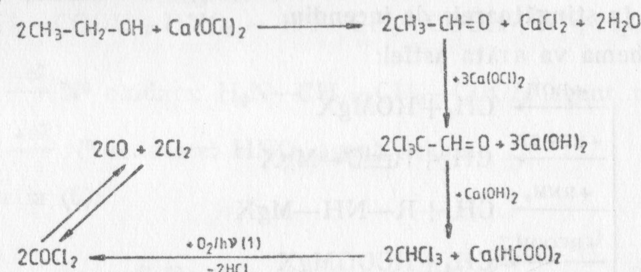
$$6HCl+K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{H_2SO_4} 2CrO_2Cl_2+2KCl+3H_2O$$



$$2CrO_2Cl_2+8NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4+4NaCl+4H_2O$$

Metoda este folosită în chimia analitică.

9. a) Schema va arăta astfel:

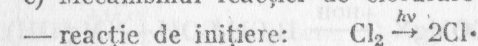


b) În prezența aerului și luminii, cloroformul se descompune dînd naștere la fosgen ($COCl_2$) — conform reacției (1) — care este un compus foarte toxic ce produce edem pulmonar chiar la concentrații foarte mici (1 : 40 000). Această reacție este complet inhibată de un mic adaos (1%) de alcool.

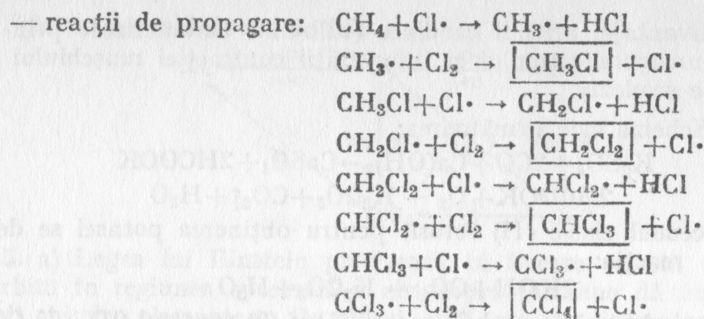
Cloroformul este prima combinație utilizată în medicină ca narcotic (1848) făcînd posibilă dezvoltarea modernă a chirurgiei.

În industrie, cloroformul servește ca dizolvant pentru grăsimi, rășini, sulf etc.

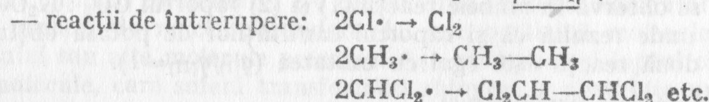
c) Mecanismul reacției de clorurare a metanului la lumină este:

— reacție de inițiere:  $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$

— reacții de propagare:



— reacții de întrerupere:



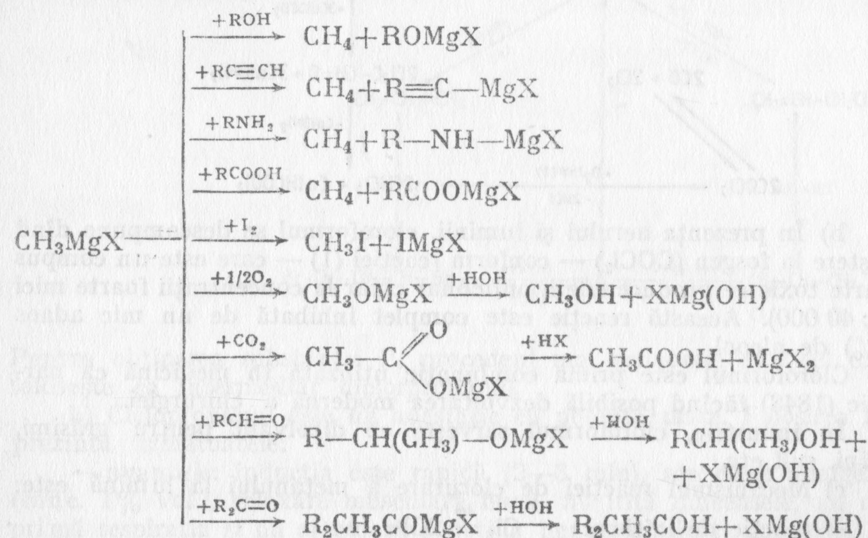
Utilizări: CH_4 este o hidrocarbură care folosește în cantități mari drept combustibil. Se mai utilizează în sinteze de compuși organici ca: acetilena, clormetani, acidul cianhidric etc.

CH_3Cl — clorura de metil se întrebuințează în industria frigului și ca agent de metilare.

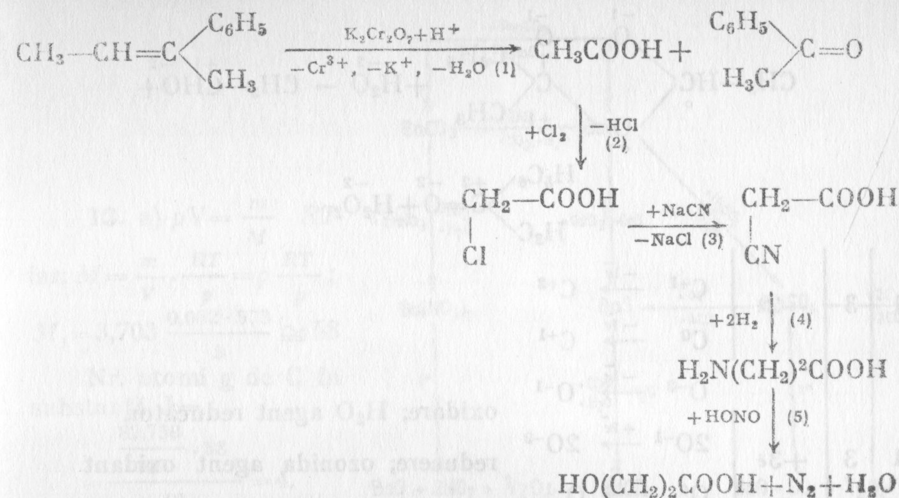
CH_2Cl_2 — clorura de metilen servește ca dizolvant.

CCl_4 — tetraclorura de carbon se folosește ca dizolvant și ca lichid de umplere în stingătoarele de incendiu.

10. Schema va arăta astfel:

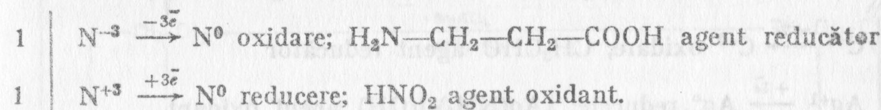


11. a) Schema este următoarea:

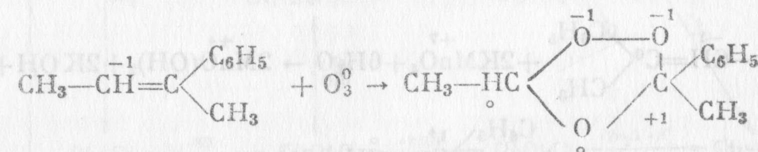


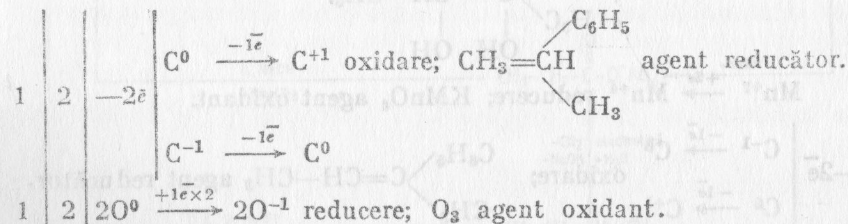
b) reacția (5):



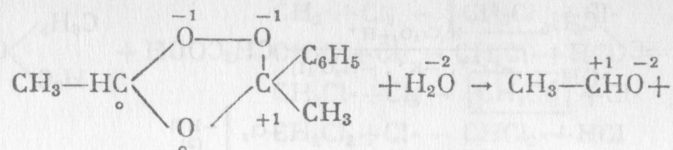


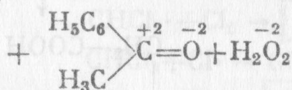
— reacția (6):

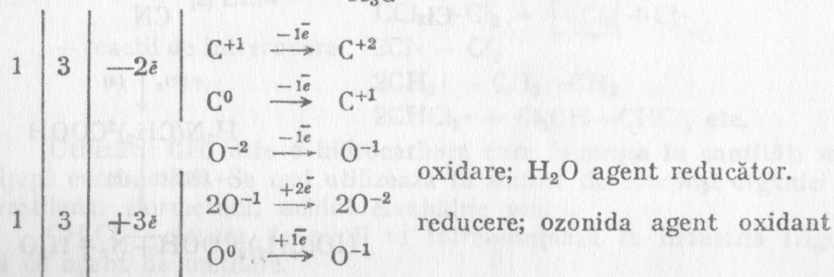




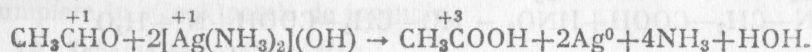
— reacția (7):

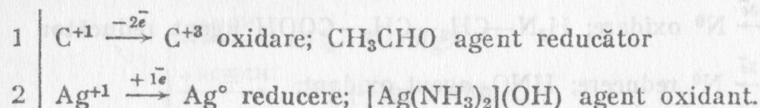




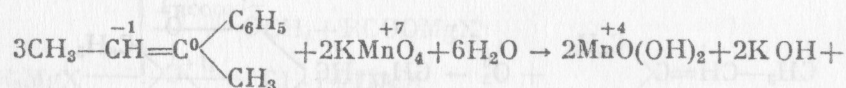


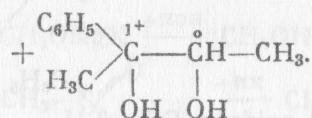
— reacția (8):

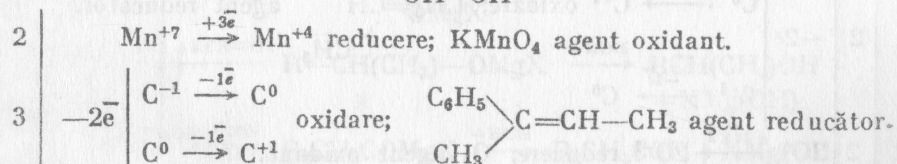




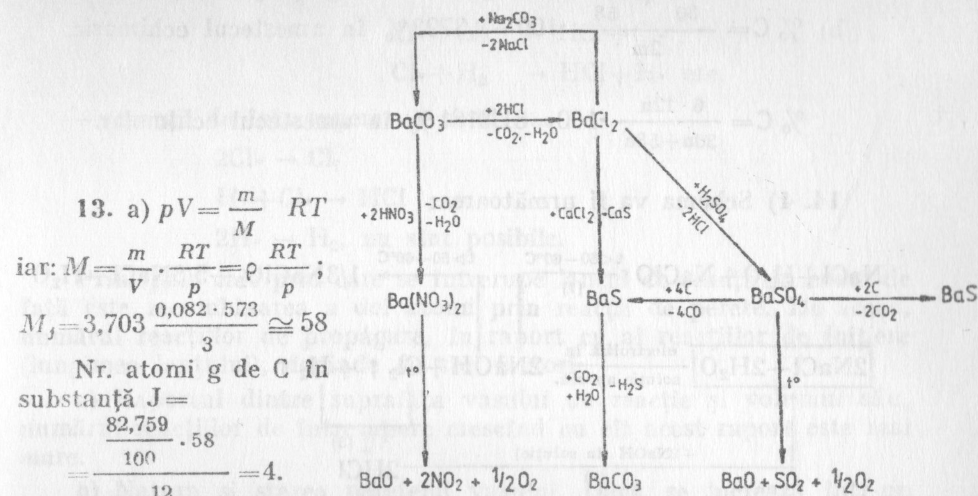
— reacția (9):







12. Schema va arăta astfel:



13. a) $pV = \frac{m}{M} RT$

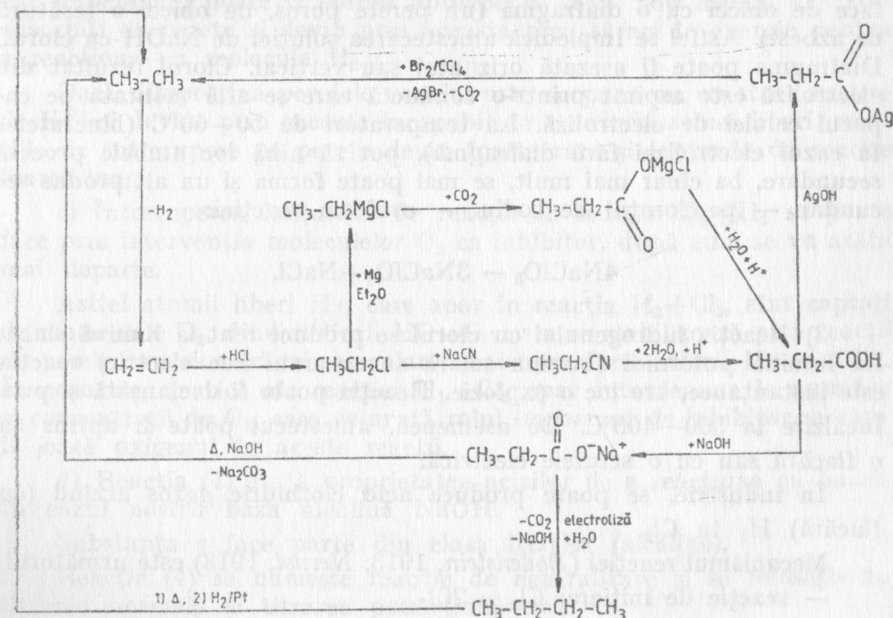
iar: $M = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{p} = \rho \frac{RT}{p}$;

$M_J = 3{,}703 \frac{0{,}082 \cdot 573}{3} \cong 58$

Nr. atomi g de C în substanță J $= \frac{\frac{82{,}759}{100} \cdot 58}{12} = 4.$

Formula compusului J va fi deci: C_4H_{10} (butan).

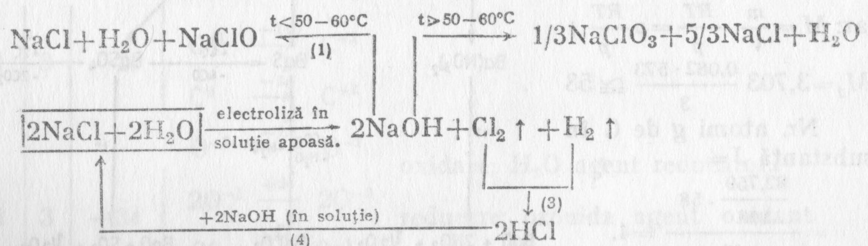
Schema este următoarea:



b) $\% C = \frac{\frac{24m}{30} + \frac{48m}{58}}{2m} \cdot 100 = 8,3793\%$ în amestecul echimasic.

$\% C = \frac{6 \cdot 12n}{30n + 58n} \cdot 100 = 81,8181\%$ în amestecul echimolar.

14. 1) Schema va fi următoarea:



2) Pentru ca reacțiile secundare (1) și (2) să nu aibă loc trebuie ca spațiul anodic să fie separat de spațiul catodic, separare care se face de obicei cu o diafragmă (un perete poros, de obicei o țesătură de azbest). Astfel se împiedică amestecarea soluției de NaOH cu clorul. Diafragma poate fi așezată orizontal sau vertical. Clorul rezultat din electroliză este aspirat printr-o conductă care se află montată pe capacul celulei de electroliză. La temperaturi de 50—60°C (bineînțeles în cazul electrolizei fără diafragmă), pot să aibă loc ambele procese secundare, ba chiar mai mult, se mai poate forma și un alt produs secundar — percloratul de sodiu — conform reacției:

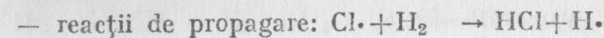

$$4NaClO_3 \rightarrow 3NaClO_4 + NaCl.$$

3) Reacția hidrogenului cu clorul se produce lent la lumină slabă. La lumină puternică (lumina solară sau a unui bec electric) reacția este instantanee, are loc o explozie. Reacția poate fi declanșată și prin încălzire la 300—400°C. De asemenea, amestecul poate fi aprins cu o flacără sau cu o scînteie electrică.

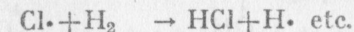
În industrie, se poate produce acid clorhidric gazos arzînd (cu flacără) H_2 în Cl_2.

Mecanismul reacției (*Bodenstein*, 1913; *Nernst*, 1918) este următorul:

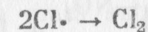
— reacție de inițiere: $Cl_2 \rightarrow 2Cl\cdot$

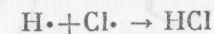

— reacții de propagare: $Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$

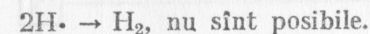

$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$


$Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$ etc.

— reacții de întrerupere de tipul:


$2Cl\cdot \rightarrow Cl_2$


$H\cdot + Cl\cdot \rightarrow HCl$


$2H\cdot \rightarrow H_2$, nu sînt posibile.

Principala cale prin care se întrerupe lanțul de reacții în cazul de față este recombinarea a doi atomi prin reacții de perete. De aceea, numărul reacțiilor de propagare, în raport cu al reacțiilor de inițiere (lungimea lanțului), depinde de trei factori:

a) Raportul dintre suprafața vasului de reacție și volumul său, numărul reacțiilor de întrerupere crescînd cu cît acest raport este mai mare.

b) Natura și starea peretelui vasului. Dacă se lucrează într-un vas de cuarț foarte curat și liberat prin încălzire îndelungată în vid, de toate gazele adsorbite de perete, viteza reacției între H_2 și Cl_2 (activat fotochimic) poate fi redusă aproape la zero. Toți atomii $Cl\cdot$ sînt adsorbiți de perete și devin prin aceasta prea săraci în energie pentru a reacționa cu molecule H_2.

Dacă dimpotrivă peretele vasului este acoperit cu un strat subțire de KCl și devine prin aceasta incapabil de a adsorbi atomi liberi, reacțiile de întrerupere pe perete devin foarte rare și lanțurile de reacție foarte lungi.

c) Întreruperea lanțurilor de reacție în reacția $Cl_2 + H_2$ se poate face prin intervenția moleculelor O_2 ca inhibitor, după cum se va arăta mai departe.

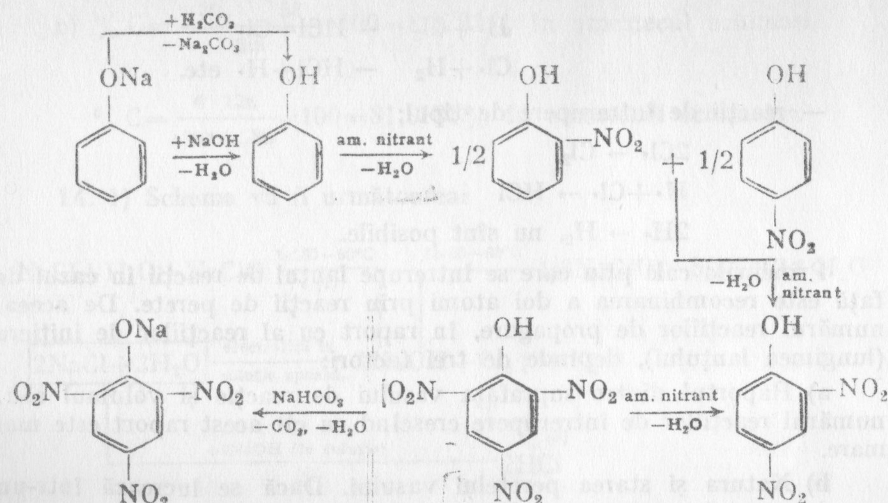
Astfel atomii liberi $H\cdot$, care apar în reacția $H_2 + Cl_2$, sînt captați de moleculele O_2, dînd radicali $HO—O\cdot$ care se stabilizează prin reacții de perete sau ciocniri trimoleculare, mai ușor decît atomii $H\cdot$ sau $Cl\cdot$. În ecuațiile cinetice ale reacției $H_2 + Cl_2$ apar întotdeauna la numitor și concentrații de O_2, ceea ce arată rolul important de inhibitor pe care îl joacă oxigenul în aceste reacții.

4) Reacția (4) arată proprietatea acizilor de a reacționa cu bazele în cazul nostru baza alcalină NaOH.

Substanța *c* face parte din clasa bazelor (alcaline).

Reacția (4) se numește reacție de neutralizare și se folosește în titrarea normală și titrarea potențiometrică.

15. a) Schema va arăta astfel:



b) Proprietatea substanţelor C şi H ilustrată de procesele (1) şi (2) este aciditatea.

Aceste reacţii demonstrează următoarele:

— acidul picric este mai tare decît H_2CO_3

— H_2CO_3 este mai tare decît fenolul.

Deci, putem spune că seria descrescătoare a acidităţii celor trei acizi va fi:

acid picric$>H_2CO_3>$fenol.

16. a) Mecanismul reacţiei de piroliză a metanului (1) este:

1) $CH_4 \rightarrow \cdot CH_3 + H\cdot$ $E=101$ kcal/mol

2) $CH_4 \rightarrow :CH_2 + H_2$ $E=93$ kcal/mol.

Pare mai posibilă reacţia 2) decît reacţia 1).

3) $:CH_2 + CH_4 \rightarrow {}^*C_2H_6$ $E=15$ kcal/mol

4) $:CH_2 + :CH_2 \rightarrow {}^*C_2H_4$ (diradical de tipul: $>\dot{C}-\dot{C}<$) $E=0$

5) ${}^*C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ reacţie de disproporţionare.

6) ${}^*C_2H_6 \rightarrow 2\cdot CH_3$

7) $:C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$ $E=86$ kcal/mol.

8) $\cdot CH_3 + CH_4 \rightarrow CH_4 + CH_3\cdot$

9) $\cdot CH_3 + :CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2 + H\cdot$

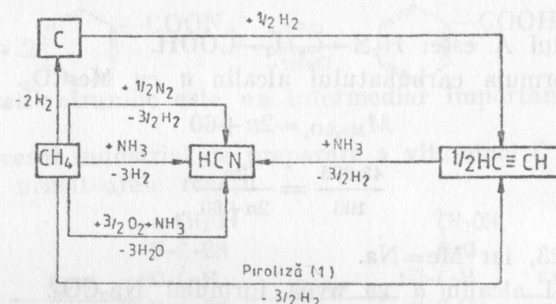
10) $\cdot H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3\cdot$ $E=13$ kcal/mol

11) $\cdot H + \cdot CH_3 \rightarrow H_2 + :CH_2$ $E=18$ kcal/mol

12) $\cdot H + \cdot CH_3 + M \rightarrow CH_4$

unde: M este cărbune rezultat ca produs secundar de reacţie şi are rol de perete.

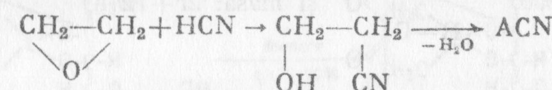
b) Schema arată astfel:



Metode de preparare pentru ACN* din:

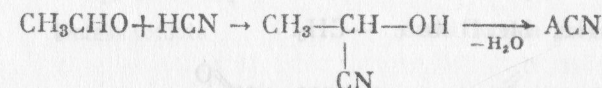
* ACN=acrilonitril

— un oxid (oxidul de etilenă)



$$CH_2-CH_2(-O-) + HCN \rightarrow CH_2(OH)-CH_2(CN) \xrightarrow{-H_2O} ACN$$

— o aldehidă (aldehidă acetică):



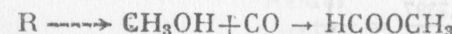
$$CH_3CHO + HCN \rightarrow CH_3-CH(CN)-OH \xrightarrow{-H_2O} ACN$$

— o alchenă (propena)



$$CH_2=CH-CH_3 + NH_3 + O_2 \rightarrow ACN + H_2O$$

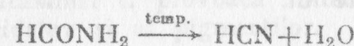
c) O metodă de preparare a ACN ce foloseşte CH_3OH, CO şi NH_3 este următoarea:



$$R \dashrightarrow CH_3OH + CO \rightarrow HCOOCH_3$$



$$HCOOCH_3 + NH_3 \rightarrow HCONH_2 + CH_3OH \dashrightarrow R$$



$$HCONH_2 \xrightarrow{temp.} HCN + H_2O$$

17. Notăm formula acidului A cu: R—C_6H_4—COOH, unde R este format din x atomi g de N şi m g alte elemente avînd masa $14x+m$. Putem scrie relaţia:

$$\frac{10,219}{100}=\frac{14x}{14x+m+121}$$

de unde: $123x-m=121$, iar ca soluţie care corespunde problemei avem: $x=1$, $m=2$.

Formula lui A este: $H_2N-C_6H_4-COOH$.

Notăm formula carbonatului alcalin a cu Me_2CO_3.

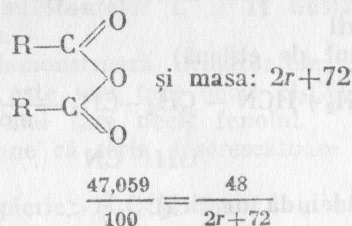
$$M_{Me_2CO_3}=2n+60$$

$$\frac{43,396}{100}=\frac{2n}{2n+60}$$

de unde: $n=23$, iar Me=Na.

Carbonatul alcalin a va avea formula: Na_2CO_3.

Formula generală a anhidridei acide d este:

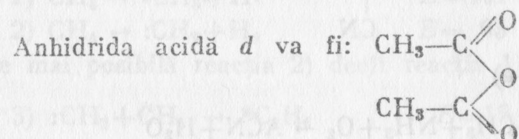


şi masa: $2r+72$

$$\frac{47,059}{100}=\frac{48}{2r+72}$$

de unde: $r=15$, iar R este —CH_3.

Anhidrida acidă d va fi:



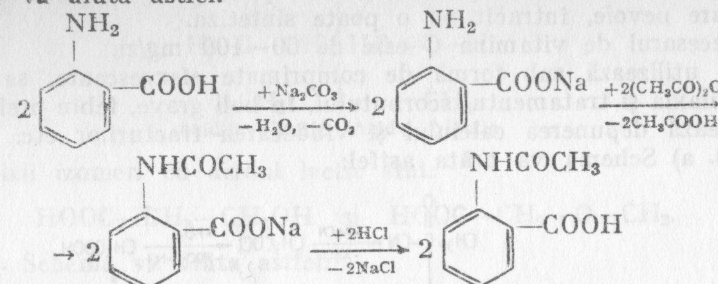
Acidul f are formula generală: A—H şi masa: $a+1$

$$\frac{2,7397}{100}=\frac{1}{a+1}$$

de unde: $a=35,5$, iar A este Cl.

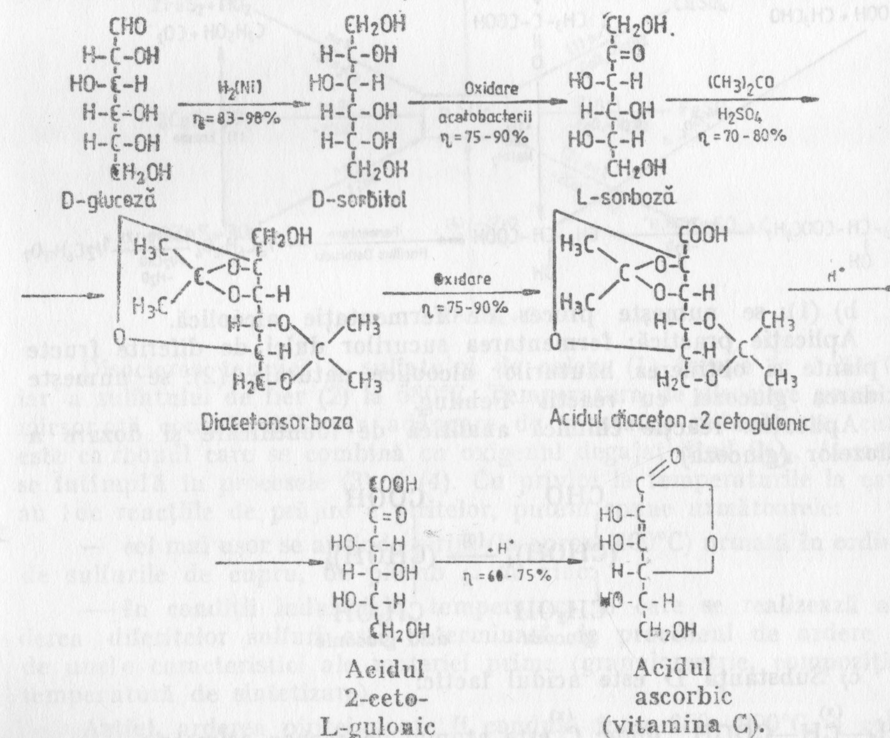
Acidul f va fi HCl.

Schema va arăta astfel:



Acidul N-acetilantranilic este un intermediar important în industria coloranţilor.

18. Procesul industrial de preparare a vitaminei C din D-glucoză are la bază următoarele reacţii:



Lipsa vitaminei C provoacă tulburări în metabolismul aminoacizilor, glucidelor şi al pigmenţilor.

Vitamina C este, după unii autori, principala vitamină de care omul are nevoie, întrucît nu o poate sintetiza.

Necesarul de vitamina C este de 60—100 mg/zi.

Se utilizează sub formă de comprimate efervescente, sau fiole în profilaxia şi tratamentul scorbutului, în boli grave, febre prelungite, favorizează depunerea calciului şi vindecarea fracturilor etc.

19. a) Schema va arăta astfel:

$HCN \xrightarrow{+2H_2O,\ -NH_3} HCOOH + CH_3CHO$

$CH_3COOH \xrightarrow{+PCl_5,\ -POCl_3,\ -HCl} CH_3COCl \xrightarrow{+AgCN,\ -AgCl} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CN \xrightarrow{+H_2O,\ -NH_3} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-COOH \xrightarrow{+H_2\ \text{sau}\ NaBH_4} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$

$HCOOH + CH_3CHO \xrightarrow{H_2SO_4\ d} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$

$1/2\ C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{(1)\ \text{Enzime}} C_2H_5OH + CO_2 \xrightarrow{-H_2O\ [O]} CH_3COOH$

$1/2\ C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Fermentare, Bacillus Delbrucki}} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{+n\text{-}PrOH,\ H^+,\ -H_2O} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-COOC_3H_7$

$1/2\ C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{Cu(OH)_2\ (2),\ -1/2\ Cu_2O,\ -H_2O} 1/2\ C_6H_{12}O_7$

b) (1): se numeşte proces de fermentaţie alcoolică.

Aplicaţie practică: fermentarea sucurilor dulci de diferite fructe şi plante şi obţinerea băuturilor alcoolice naturale. (2): se numeşte oxidarea glucozei cu reactiv Fehling.

Aplicaţie: reacţie chimică analitică de identificare şi dozare a aldozelor (glucoza)

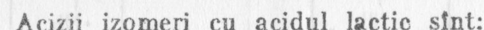
$$CHO-(CHOH)_4-CH_2OH \xrightarrow{[O]} COOH-(CHOH)_4-CH_2OH$$

glucoza → acid gluconic

c) Substanţa D este acidul lactic:

$CH_3-\overset{(x)}{C}H(OH)-COOH$ unde: $\overset{(x)}{C}$ este atomul de carbon asimetric.

acid (−) lactic	Acid (+) lactic
$COOH$	$COOH$
$H-C-OH$	$HO-C-H$
CH_3	CH_3


Acizii izomeri cu acidul lactic sînt:


$HOOC-CH_2-CH_2OH$ şi $HOOC-CH_2-O-CH_3$.

20. Schema va arăta astfel:

$2PbS + 3O_2 \xrightarrow{n=2,\ -2PbO} n\ SO_2$

$2FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{n=8,\ -2Fe_2O_3} n\ SO_2$

$2CuS + 3O_2 \xrightarrow{n=2,\ -2CuO} n\ SO_2$

$2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{n=2,\ -2ZnO} n\ SO_2$

$CaSO_4 \xrightarrow{(1)\ n=1,\ -CaO,\ -1/2\ O_2} n\ SO_2$

$FeSO_4 \xrightarrow{(2)\ n=1,\ -FeO,\ -1/2\ O_2} n\ SO_2$

$2CaSO_4 + C \xrightarrow{(3)\ n=2,\ -2CaO,\ -CO_2} n\ SO_2$

$2FeSO_4 + C \xrightarrow{(4)\ n=2,\ -2FeO,\ -CO_2} n\ SO_2$

Disocierea termică a sulfatului de calciu (1) începe la 1 200°C, iar a sulfatului de fier (2) la 580°C. Temperatura de disociere poate fi micşorată considerabil prin adăugare de substanţe reducătoare, cum este carbonul care se combină cu oxigenul degajat dînd CO_2. Aceasta se întîmplă în procesele (3) şi (4). Cu privire la temperaturile la care au loc reacţiile de prăjire a piritelor, putem spune următoarele:

— cel mai uşor se aprinde pirita (la aprox. 400°C) urmată în ordine de sulfurile de cupru, de plumb şi de zinc;

— în condiţii industriale, temperatura la care se realizează arderea diferitelor sulfuri este determinată de procedeul de ardere şi de unele caracteristici ale materiei prime (granulometrie, compoziţie, temperatură de sintetizare).

Astfel, arderea piritei poate fi condusă între 650—900°C, a concentratelor de plumb între 650—700°C iar a concentratelor de zinc între 900—1 100°C.

21. Schema va arăta astfel:

Substanțele din schemă se denumesc astfel: A: paranitrotoluen; B: acid paranitrobenzoic; C: alcool etilic; D: paranitrobenzonat de etil; E: sulfatul anestezinei; F: acid paraaminobenzoic (vitamina H'); G: paraaminobenzonat de sodiu; H: dietilaminocloretan; I: dietilaminoetanol; J: dietilamină; K: oxid de etilenă; L: etilenclorhidrină.

Anestezina: are o putere anestezică redusă fiind un anestezic local. Se utilizează ca anestezic de suprafață încorporat în uleiuri grase în concentrație de 5–10%.

Procaina: are acțiune anestezică locală de durată relativ redusă (20 min) vasodilatatoare și antiseptică.

Acțiunea anestezică a procainei este de trei-patru ori mai mică decît a cocainei, iar toxicitatea sa este de patru-șapte ori mai redusă. Asociată cu cantități mici de adrenalină prelungește durata anesteziei și diminuează toxicitatea generală.

Acidul paraaminobenzoic, rezultat la hidroliza anestezinei și procainei, poate avea o acțiune antisulfamidică, datorită structurii similare și se evită administrarea simultană.

22. Schema este următoarea:

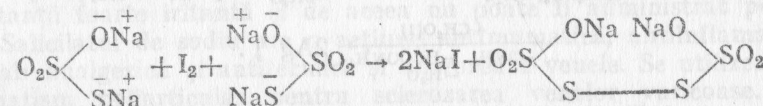
Na_2SO_3 și $NaHSO_3$ sînt reducători puternici. Ei se folosesc uneori ca agenți decoloranți pentru fibre textile.

$Na_2S_2O_4$ — ditionitul de sodiu (numit în comerț hidrosulfitul de sodiu) se conservă numai în stare uscată. Umed, și mai bine încă în soluție alcalină, se oxidează cu oxigenul din aer dînd bisulfit de sodiu. Această reacție servește în analiza gazelor pentru dozarea oxigenului. Ditionitul de sodiu (în soluție alcalină) este unul dintre cei mai puternici agenți reducători. El servește în vopsitoria textilă.

$Na_2S_2O_5$ — disulfitul, metabisulfitul, sau uneori pirosulfitul de sodiu. Sarea de potasiu din aceeași clasă, se utilizează pentru conservarea vinului (cu acidul tartic din vin degajă SO_2).

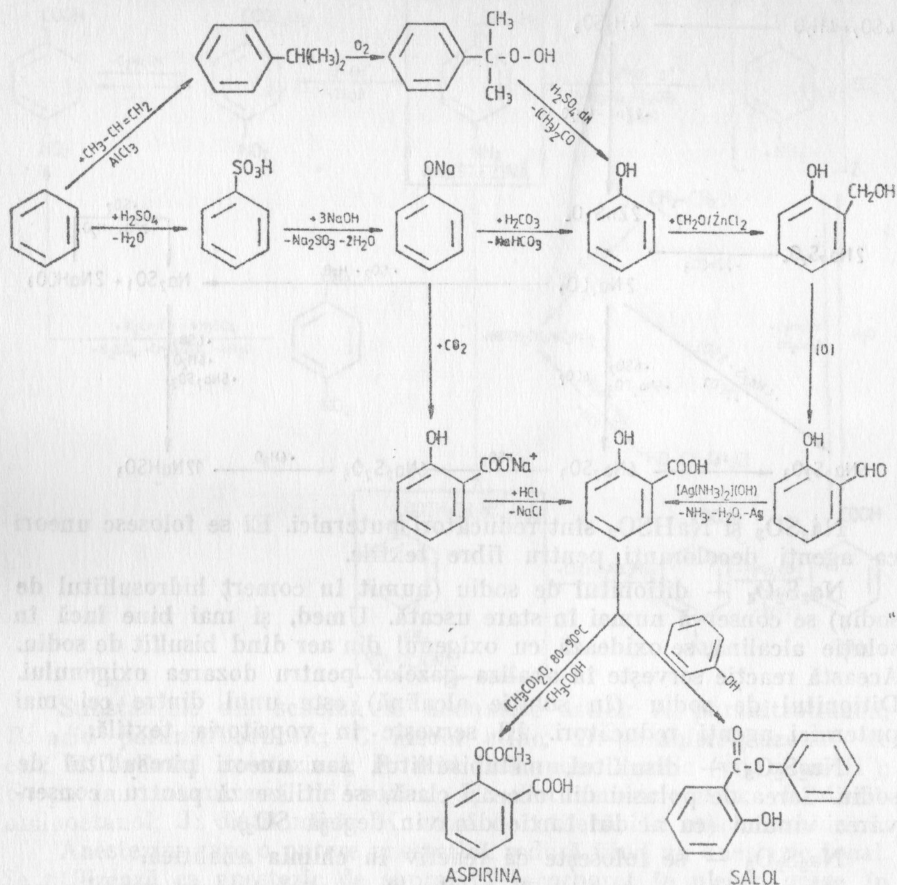
$Na_2S_2O_3$ — se folosește ca reactiv în chimia analitică.

O variantă a metodei volumetrice de analiză în care una din soluții este cea de tiosulfat, iar cealaltă conține iod elementar, este *iodometria*. Această variantă de analiză are la bază următoarea reacție.

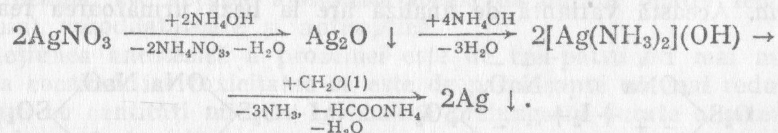


În soluție apoasă, tiosulfatul de sodiu este utilizat ca fixator în fotografie și ca anticlor în industria textilă.

23. Schema este următoarea:



24. Schema este următoarea:

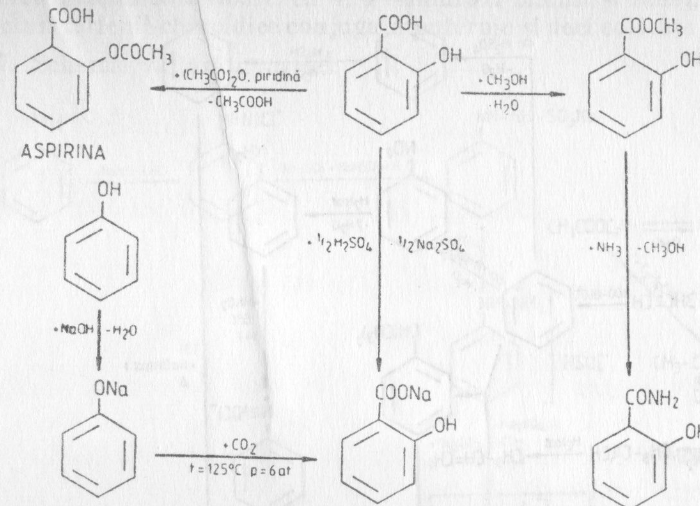


$$2AgNO_3 \xrightarrow[-2NH_4NO_3,\,-H_2O]{+2NH_4OH} Ag_2O\downarrow \xrightarrow[-3H_2O]{+4NH_4OH} 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-3NH_3,\,-HCOONH_4,\,-H_2O]{+CH_2O(1)} 2Ag\downarrow.$$

Reactivul E: $[Ag(NH_3)_2](OH)$ se numește reactiv Tollens; reacția aldehidelor (1) cu acest reactiv, fiind specifică acestora, constituie o metodă de analiză calitativă.

25. Schema va arăta astfel:



Substanțele medicamentoase din schema de mai sus sînt:

— aspirina;
— acidul salicilic;
— salicilatul de sodiu;
— salicilamida.

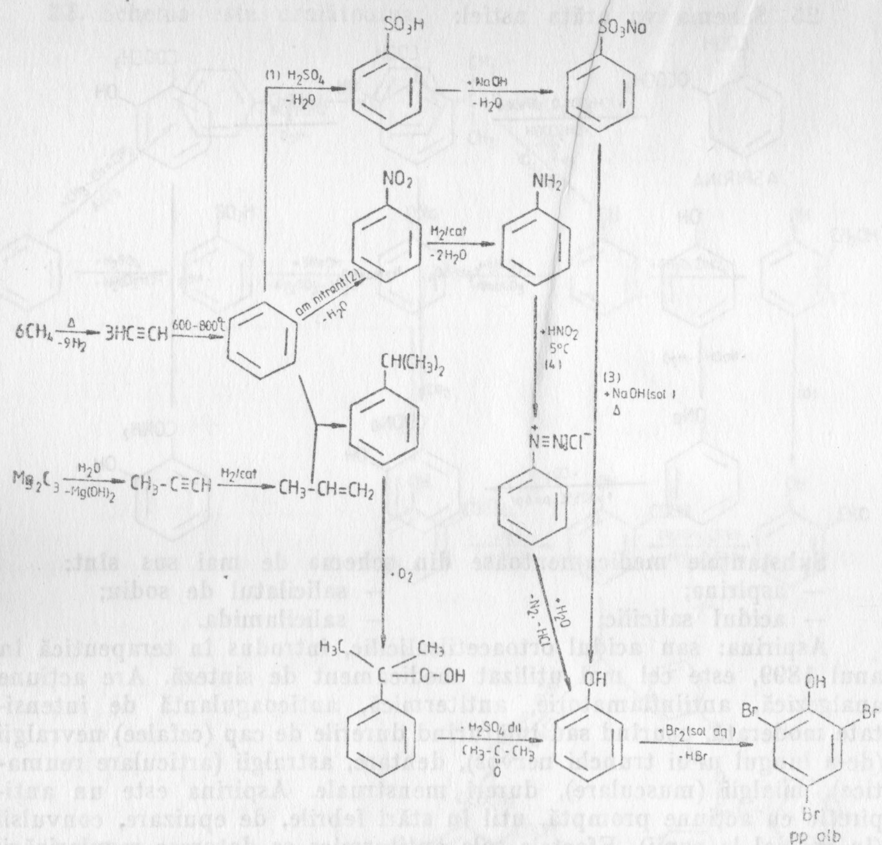
Aspirina: sau acidul ortoacetilsalicilic, introdus în terapeutică în anul 1899, este cel mai utilizat medicament de sinteză. Are acțiune analgezică, antiinflamatorie, antitermică, anticoagulantă de intensitate moderată, ușurînd sau înlăturînd durerile de cap (cefalee) nevralgii (de-a lungul unui trunchi nervos), dentare, astralgii (articulare reumatice), mialgii (musculare), dureri menstruale. Aspirina este un antipiretic cu acțiune promptă, util în stări febrile, de epuizare, convulsii (în special la copii). Efectele sale antitermice se datoresc regularizării centrului termoregulator hipotalamic pentru temperatură normală, ducînd la mărirea pierderilor de căldură prin vasodilatație periferică și sudorație. Principalele fenomene secundare sînt tulburările gastrointestinale la doze crescute și repetate și rar hemoragii sanguine.

Acidul salicilic are proprietăți antiseptice și dezinfectante slabe. Este folosit la conservarea alimentelor și în dermatologie. El este o substanță foarte iritantă și de aceea nu poate fi administrat per os.

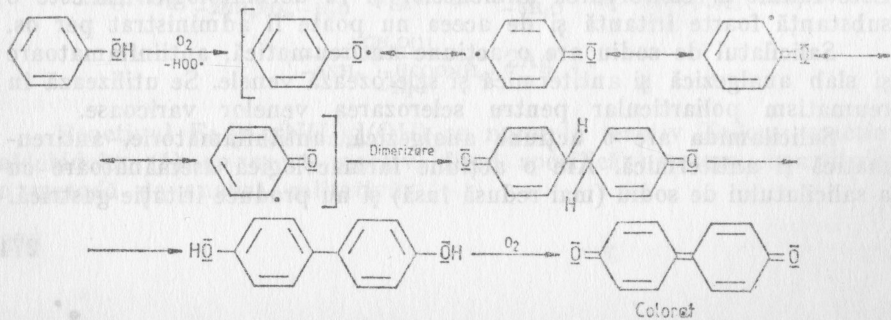
Salicilatul de sodiu are o acțiune antireumatică, antiinflamatoare și slab analgezică și antitermică și sclerozează venele. Se utilizează în reumatism poliarticular pentru sclerozarea venelor varicoase.

Salicilamida are o acțiune analgezică, antiinflamatorie, antireumatică și antitermică. Are o acțiune farmacologică asemănătoare cu a salicilatului de sodiu (mai redusă însă) și nu produce iritație gastrică.

26. a) Schema va fi următoarea:

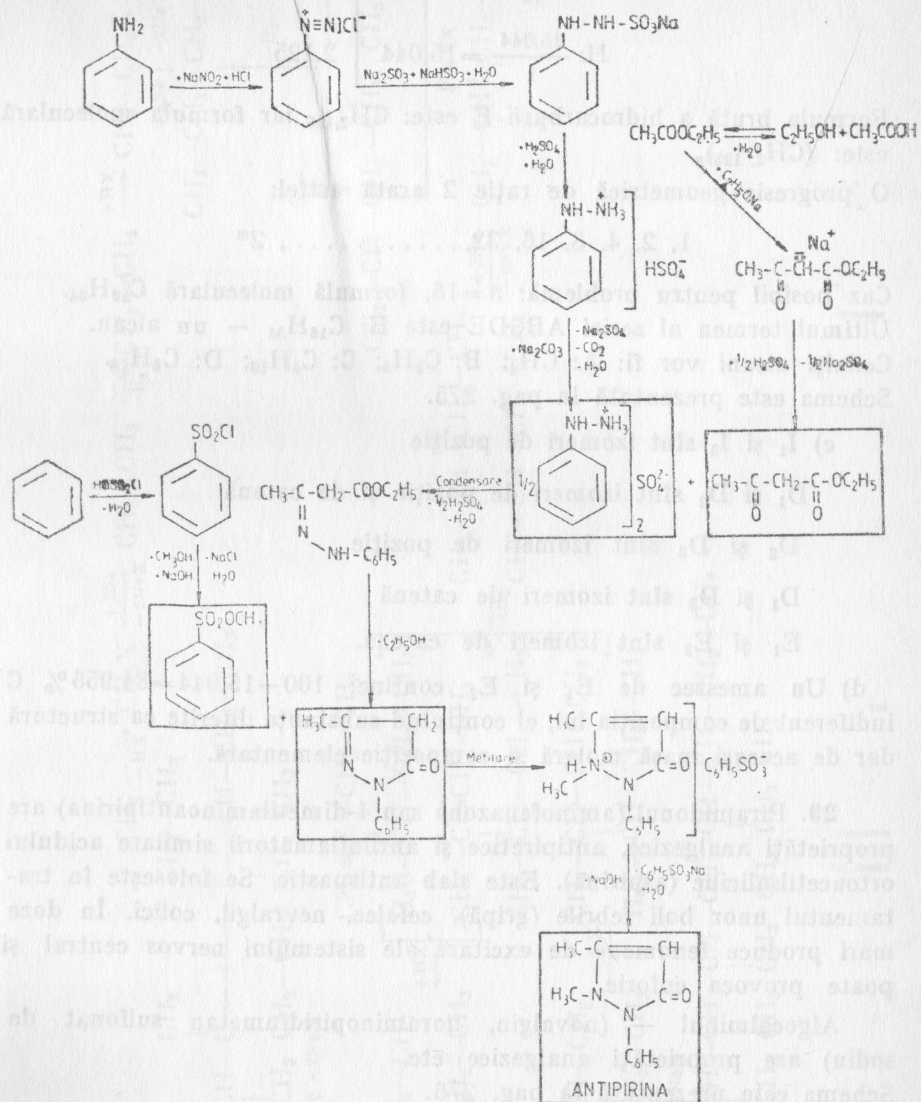


b) Procesele care intervin în schemă se numesc:
(1) — sulfonare
(2) — nitrare
(3) — topire alcalină
(4) — diazotare
(5) — procedeu analitic de identificare și separare a fenolului.



Repetarea fazelor anterioare cu 4, 4'-dihidroxi-bifenil și fenol, conduce la structuri terfenil-chinoidice conjugate puternic și deci colorate puternic.

27. Schema va arăta astfel:



28. a) Hidrocarbura E conţine: 100−15,044=84,956% C.

$$C: \frac{84,956}{12}=7,0796 \quad \Big| \quad 1$$

$$H: \frac{15,044}{1}=15,044 \quad \Big| \quad 2,125$$

Formula brută a hidrocarburii E este: $CH_{2,125}$ iar formula moleculară este: $(CH_{2,125})_n$.

O progresie geometrică de raţie 2 arată astfel:

$$1, 2, 4, 8, 16, 32, \ldots\ldots\ldots\ldots, 2^m$$

Caz posibil pentru problemă: $n=16$, formulă moleculară $C_{16}H_{34}$. Ultimul termen al seriei ABCDE este E: $C_{16}H_{34}$ — un alcan. Ceilalţi alcani vor fi: A: CH_4; B: C_2H_6; C: C_4H_{10}; D: C_8H_{18}. Schema este prezentată la pag. 275.

c) I_1 şi I_2 sînt izomeri de poziţie

D_1 şi D_2 sînt izomeri de poziţie şi de catenă

D_2 şi D_3 sînt izomeri de poziţie

D_1 şi D_3 sînt izomeri de catenă

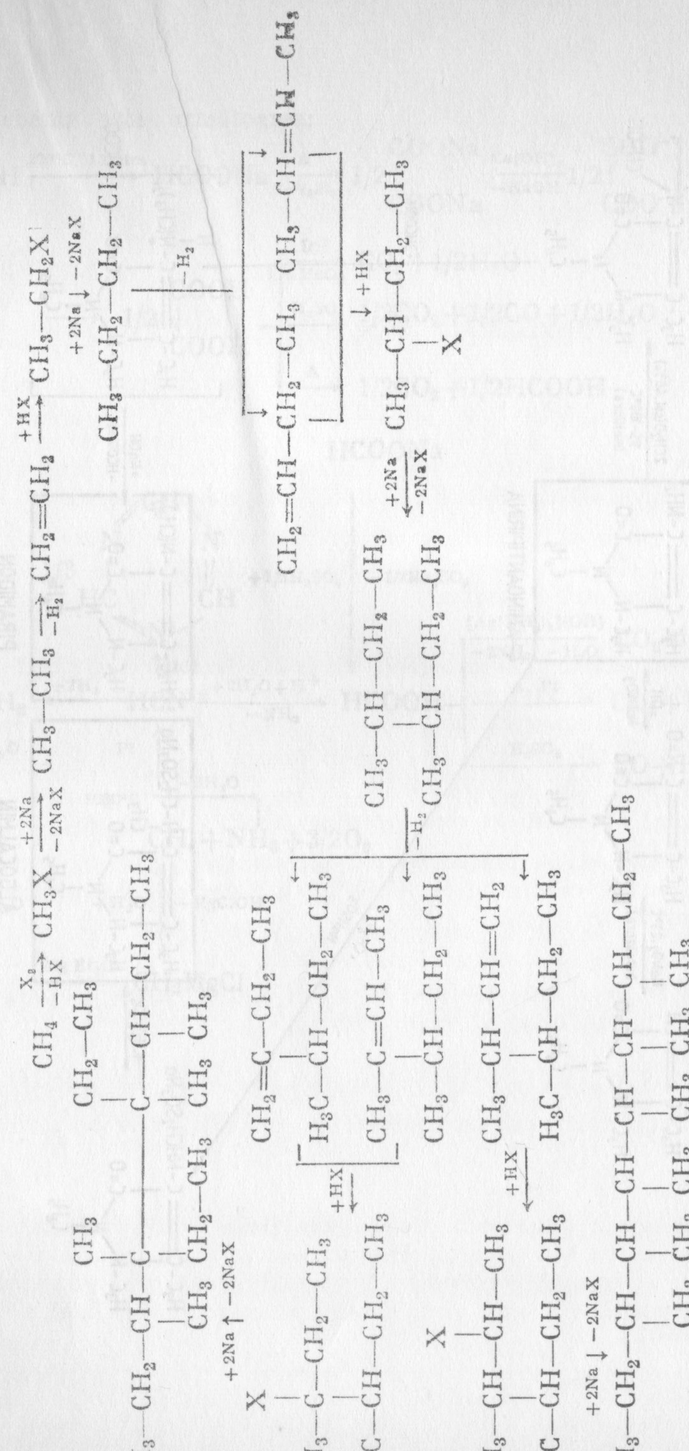
E_1 şi E_2 sînt izomeri de catenă.

d) Un amestec de E_1 şi E_2 conţine: 100−15,044=84,956% C indiferent de compoziţia lui, el conţinînd substanţe diferite ca structură dar de aceeaşi masă molară şi compoziţie elementară.

29. Piramidonul (aminofenazona sau 4-dimetilaminoantipirina) are proprietăţi analgezice, antipiretice şi antiinflamatorii similare acidului ortoacetilsalicilic (aspirină). Este slab antispastic. Se foloseşte în tratamentul unor boli febrile (gripă), cefalee, nevralgii, colici. În doze mari produce fenomene de excitare ale sistemului nervos central şi poate provoca euforie.

Algocalminul — (novalgin, noraminopiridinmetan sulfonat de sodiu) are proprietăţi analgezice etc.

Schema este prezentată la pag. 276.



4-AMINOANTIPIRINA

$\xrightarrow[(metilare)]{2CH_2O\ (sol.\ 40\%),\ 95-100°C}$ $\xrightarrow{+3HCOOH}$ $\xrightarrow[-HCOONa]{+NaOH}$ PIRAMIDON

$\xrightarrow[(nitrozare)]{NaNO_2,\ 23°C}$ $\xrightarrow[NaHSO_3]{[H]}$ 4-AMINOANTIPIRINA $\xrightarrow{CH_2O,\ NaHSO_3}$ $\xrightarrow{(CH_3)_2SO_4}$ ALGOCALMIN

30. Schema este următoarea:

$$CO + NaOH \xrightarrow{200°C,\ 15\ atm} HCOONa \xrightarrow[-1/2H_2]{\Delta} 1/2\begin{vmatrix}COONa\\COONa\end{vmatrix} \xrightarrow[-NaOH]{Ca(OH)_2} 1/2\begin{vmatrix}COO^-\\COO^-\end{vmatrix}Ca^{2+} \xrightarrow[la\ rece]{+H_2SO_4}$$

$$\longrightarrow 1/2\begin{vmatrix}COOH\\COOH\end{vmatrix} \begin{cases}\xrightarrow[KMnO_4]{[O]} CO_2 + 1/2H_2O\\ \xrightarrow{H_2SO_4} 1/2CO_2 + 1/2CO + 1/2H_2O\\ \xrightarrow{\Delta} 1/2CO_2 + 1/2HCOOH\end{cases}$$

HCOONa

$$1/3\ (HCN)_3\ \text{(1,3,5-triazină: HC=N–CH=N–CH=N)}$$

$$HCOONa \xrightarrow[-1/2Na_2SO_4]{+1/2H_2SO_4} HCOOH$$

$$(HCN)_3 \xleftarrow{HCl} HCN$$

$$CH_3NH_2 \xleftarrow{+2H_2} HCN \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O + H^+} HCOOH \begin{cases}\xrightarrow[-2NH_3,\ -H_2O]{[Ag(NH_3)_2](OH)} CO_2 + H_2O + Ag\downarrow\\ \xrightarrow{\Delta,\ Pt} CO_2 + H_2\\ \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O\end{cases}$$

$$CH_3NH_2 \xrightarrow[-H_2O,\ -N_2]{+HNO_2} CH_3OH$$

$$CH_4 + NH_3 + 3/2O_2 \xrightarrow[-3H_2O]{Pt,\ 1000°C} HCN$$

$$CH_3OH \xrightarrow[-H_2O]{+HCl} CH_3Cl \xrightarrow{Mg,\ Et_2O} CH_3MgCl \xrightarrow[-MgClOH]{+H_2O} CH_4$$

Capitolul 5

PROBLEME RECAPITULATIVE

5.1. PROBLEME PROPUSE

1. Echivalentul unui oxid metalic este 47,333. Care este formula chimică a acestuia? Discuţie.

R: K_2O.

2. Demonstraţi prin calcul că aerul dizolvat în apă (la 1 atm şi 20°C) conţine mai mult oxigen decît aerul atmosferic.

Indicaţie: Se va ţine seama de: compoziţia % vol. aer (78% N_2, 21% O_2 şi 1% Ar), tensiunea de vapori pentru H_2O: 17,5 torr, şi: $a_{N_2}=0,015$; $a_{O_2}=0,028$; $a_{Ar}=0,020$ la 20°C.

R: aerul dizolvat în apă conţine 33,01% (vol.) O_2.

3. Sulfitul acid al unui metal alcalin prin descompunere trece într-o substanţă care conţine 36,03% O. Care este metalul ce intră în compoziţia sulfitului?

R: K.

4. Să se determine metalul trivalent a cărui masă atomică reprezintă 26,47% din masa oxidului său.

R: Al.

5. Ce formule chimice au cele trei gaze de mase moleculare egale, care împreună formează un amestec cu $\rho=0,75$ g/l la $p=1,78$ atm şi $T=1\,000$°C?

R: CO_2; N_2O; C_3H_8.

6. Un gram amestec a două gaze poliatomice de mase molare M şi 2M are atîţia litri (în c.n.) cît cîntăreşte un litru din acelaşi amestec. Să se afle: a) formulele chimice ale gazelor şi valoarea numerică a lui M; b) compoziţia (% moli şi % greut.) amestecului; c) dacă amestecul

se aprinde cu o scînteie, se cer compoziţia (% moli şi % greut.) şi densitatea amestecului gazos rezultat înainte ($t_1=240$°C) şi după ($t_2=20$°C) răcire.

R: a) A=CH_4; B=O_2; M=16; b) % moli: 60% CH_4; 40% O_2; % greut.: 42,857% CH_4; 57,143% O_2; c) înainte: % moli: 20% CO_2; 40% CH_4; 40% H_2O; % greut.: 39,286% CO_2; 32,143% CH_4; 28,571% H_2O; $\rho_1^{240°C}=0,5322$ g/l; după: % moli: 33,333% CO_2; 66,667% CH_4; % greut.: 57,895% CO_2; 42,105% CH_4; $\rho_2^{20°C}=1,0537$ g/l.

7. Se dau substanţele: $Na_2S_2O_3$, NF_3, NCl_3, Pb_3O_4, Pb_2O_3, Fe_3O_4, Co_3O_4, Mn_3O_4, $(NH_4)_2[SbCl_6]$, $Rb_2[SbBr_6]$ şi $Na_2S_2O_8$.

Arătaţi care este numărul de oxidare a fiecărui element (component al substanţelor de mai sus) şi demonstraţi prin reacţii alegerea acestuia în cazul substanţelor 2, 3 şi 4.

8. Explicaţi de ce între cuvintele următoare se poate pune sau nu relaţia de echivalenţă şi completaţi cu cuvinte potrivite spaţiile goale:

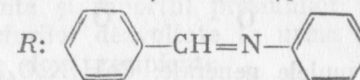
a) amină-ammină, b) nitruri-azotaţi;

c) salină< locul de unde se extrage sarea; ....; d) amide-imide;

e) amonal-carbonat de amoniu; f) amoniacaţi — combinaţii în care amoniacul este adiţionat la o sare; g) ion nitrozil-ion nitrozoniu; h) acid Glover-acid de turn-acid azotic; i) apă anionică-apă cationică-... (Ex. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

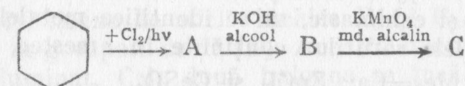
9. Propuneţi patru metode de preparare a benzenului din CH_3CHCl_2 ca materie primă organică.

10. În urma unei reacţii de condensare se obţine o bază Schiff stabilă care conţine 7,735% N. Care este formula structurală a acesteia?

R: 

11. Scrieţi formulele structurale a 75 de izomeri ai formulei moleculare C_8H_8O (Este de preferat să se scrie izomerii de structură, făcînd abstracţie de izomerii de conformaţie, izomerii geometrici sau stereoizomeri).

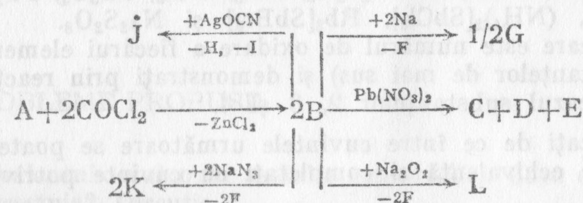
12. Se dă schema:



Determinați: a) care sînt substanțele A, B și C; b) cum se poate obține celălalt izomer (*cis* sau *trans*?) al substanței C plecînd tot de la ciclohexan; c) din substanța A se obține toluen. Sintetizați pe 4 căi alcoolul benzilic din toluen și substanța $C_6H_5CH_3$ din A.

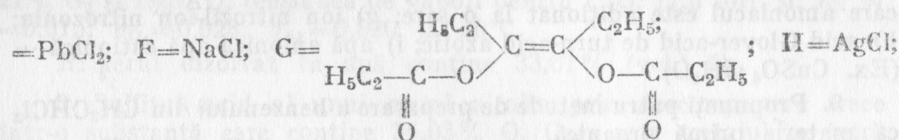
R: a) $A=C_6H_5Cl$; B= ; C: *cis* 1, 2-ciclohexandiol.

13. Se dă schema:



Știind că B este o substanță organică care conține trei atomi de carbon în moleculă, determinați formulele substanțelor A—L și reconstituiți schema.

R: $A=Zn(C_2H_5)_2$; $B=C_2H_5COCl$; $C=(C_2H_5CO)_2O$; $D=N_2O_5$; $E=PbCl_2$; $F=NaCl$; G=



; $H=AgCl$;

$I=O_2$; $J=C_2H_5CN$; $K=C_2H_5CON_3$; $L=C_2H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_2H_5$.

14. Două săruri de calciu au formulele generale: $CaH_xX_xO_{4x}$ și CaY_xO_{x+3} și masele moleculare egale. Cunoscînd că $M_Y=M_X+1$, să se determine masa a 4 moli amestec binar echimasic format din sărurile de mai sus.

R: 544 g amestec de $CaHPO_4$ și $CaSO_4$.

15. Un amestec de clorură și sulfat a două metale bivalente Me_1 și Me_2 conține 38,603% metale. Știind că acest amestec este echimolar și în același timp și echimasic, să se identifice metalele Me_1 și Me_2, și să se scrie formulele sărurilor conținute în amestec.

R: $Me_1=Zn$; $Me_2=Ca$; $ZnCl_2$ și $CaSO_4$.

16. Care este puritatea fluoroapatitei de Kola cu un conținut de 36% P_2O_5, știind că 0,02% din acest conținut de P_2O_5 se regăsește în impurități.

R: 85,166%.

17. În vederea preparării oxidului de etilenă se amestecă: un gaz ce conține (în % moli): 15% etenă și 7% O_2 cu gazul de reciclu ce conține (în % moli): 13,5% etenă, 5,2% O_2, 1,03% oxid de etilenă și 11,5% bioxid de carbon, rezultînd gazul de sinteză. Știind că reacția are loc în prezența unui gaz inert (azotul) cu $\eta=100\%$, să se afle: a) care este compoziția (% greut.) celor două gaze și a gazului de sinteză; b) cîtă apă este necesară în vederea absorbției (cu randament 70%), pentru obținerea unei soluții 10% de monoetilenglicol (MEG), din 100 m^3 gaz de sinteză.

R: a) I: 14,851% C_2H_4; 7,921% O_2; 77,228% N_2; II: 12,511% C_2H_4; 5,508% O_2; 1,5% $(CH_2)_2O$; 16,748% CO_2; 63,733% N_2; gazul de sinteză: 13,643% C_2H_4; 6,674% O_2; 70,257% N_2; 0,775% $(CH_2)_2O$; 8,651% CO_2; b) 228,85 kg H_2O.

18. O sticlă cu pereții groși ce rezistă la presiunea de 1,2 atm se umple pe jumătate cu șampanie care conține p% (vol.) gaz. Se astupă cu un dop rezistent și se încălzește sticla progresiv pînă la 39,2°C cînd aceasta se sparge. Considerînd că lichidul rămas după spargerea sticlei nu mai conține nici un gaz absorbit, să se determine p, variația de volum a lichidului în urma desorbției fiind neglijabilă.

R: $p=5$.

19. În două recipiente vidate se introduc cantități de etenă și propenă care se găsesc în raport masic 1 : 7,5, în anumite condiții de temperatură și presiune. Cunoscînd că raportul volumelor celor două recipiente este 7,5, determinați: a) raportul molar al gazelor din recipiente și raportul presiunilor la care se găsesc acestea; b) raportul căldurilor dezvoltate în urma arderii fiecăruia din gazele conținute în cele două recipiente.

Se dau căldurile de combustie:

$$H_c^{C_2H_4}=-337,23 \text{ kcal/mol}$$

$$H_c^{C_3H_6}=-492 \text{ kcal/mol.}$$

R: a) $n_1/n_2=1/5$; $p_1/p_2=1/37,5$; b) 1/7,295.

20. În două baloane de sticlă închise B_1 și B_2, cu volume egale, se introduc cîte m g vapori de HNO_2. Această operație are loc într-un laborator bine luminat. Cele două baloane se încălzesc: B_1 la 100°C

şi B_2 la 120°C. Ştiind că în B_1 se descompun 80% şi în B_2 doar 50% din cele *m* g HNO_2 introduse, să se determine: a) cu cît % variază raportul presiunilor din B_1 şi B_2 înainte şi după răcire (după colectarea condensurilor C_1 şi C_2); b) cu cîte procente variază concentraţia procentuală a condensurilor C_1 şi C_2? Dacă se amestecă C_1 cu C_2 se obţin *a* g, condens de concentraţie *m* %. Care sînt valorile numerice pentru *a* şi *m*?; c) care este compoziţia (% moli şi % greut.) amestecurilor gazoase din baloanele B_1 şi B_2 înainte şi după răcire?

R: a) înainte de răcire: $p_{B_1}/p_{B_2}=1,07955/1$; după răcire: $p_{B_1}/p_{B_2}=$ $=1,6063/1$; $\Delta\%=48,793\%$; b) creşte cu 27,3098%; $a=70$; $m=73,769$; c) înainte de răcire: B_1: % moli: 36,378% NO; 27,279% H_2O; 18,186% NO_2; 4,546% O_2; 13,638% HNO_2; % greut.: 34,05% NO; 15,32% H_2O; 26,1% NO_2; 4,54% O_2; 20% HNO_2; B_2: % moli: 25,855% NO; 19,391% H_2O; 12,927% NO_2; 3,232% O_2; 61,247% HNO_2; % greut.: 21,27% NO; 9,57% H_2O; 16,31% NO_2; 2,84% O_2; 50% HNO_2; după răcire: B_1: % moli: 61,685% NO; 30,77% NO_2; 7,692% O_2; % greut.: 52,636% NO; 40,347% NO_2; 7,017% O_2; B_2: % moli: 61,778% NO; 30,888% NO_2; 7,722% O_2; % greut.: 52,622% NO; 40,351% NO_2; 7,026% O_2.

21. Raportul volumelor de azot şi oxigen obţinute prin descompunerea unui perclorat cu 54,468% O_2 este de 10 ori mai mic ca raportul volumic al aceloraşi gaze în aerul atmosferic. Ştiind că percloratul conţine în moleculă un număr de atomi de azot de 4 ori mai mic ca cel al atomilor de oxigen, să se afle prin calcul formula chimică a acestuia.

R: NH_4ClO_4.

22. Un amestec echimolar de bromat şi nitrat ai aceluiaşi metal alcalin, prin încălzire îşi scade masa cu 23,88% degajîndu-se 448 ml gaz. Care este masa şi compoziţia în procente de greutate a amestecului.

R: 2,68 g; 62,313% $KBrO_3$ şi 37,687% KNO_3.

23. Prin calcinarea bicarbonatului de sodiu de 97% puritate rezultă o sodă calcinată cu 3% NaCl. Considerînd că impurităţile conţinute în bicarbonat sînt stabile la calcinare, să se determine puritatea sodei cu 3% NaCl.

R: 98,327%.

24. Se transformă cu randament 100% un amestec ce conţine cantităţi egale din două metale bivalente rezultînd în final un mol respectiv 0,292 moli saline. Să se determine cele două metale şi compoziţia în procente de greutate a amestecului înainte şi după transformare. Indicaţie: în urma hidrolizei amestecului obţinut după transformare nu se obţin hidrocarburi.

R: Ca, Ba; înainte: 50% Ca; 50% Ba; după: 50,8% CaH_2; 49,2% BaH_2.

25. Prin descompunerea a *x* grame de perclorat rezultă numai un gaz cu 54,468% oxigen, care barbotat în apă conduce la o soluţie cu *p*H-ul 4,367 şi coeficient aparent de disociere în soluţie $\alpha=0,25$. Se constată că numai 1,16 (1) % din acidul aflat în gaz se dizolvă în apă. Se cere: a) formula percloratului şi valoarea numerică a lui *x*; b) dacă percloratul se dizolvă în 0,4671*x* kg H_2O ($\rho_{sol}=1,1$ g/cm^3) iar $K_b=2\cdot10^{-5}$, să se afle *p*H-ul soluţiei de sare folosind relaţia lui Henderson.

Notă: I Oxigenul (dat în procente în problemă) reprezintă totalul de oxigen conţinut de componenţii gazului.

II Relaţia lui Henderson reprezintă o expresie empirică de calcul a *p*H-ului în funcţie de K_b şi *c* (concentraţia molară a soluţiei de sare).

R: a) NH_4ClO_4; $x=1,739$; b) $pH=5,5$.

26. Un amestec de bromaţi a două metale cu valenţă impară, se supune calcinării rezultînd 621,6 l amestec gazos care conţine 27,027% Br_2 şi are masa moleculară medie 40,242. Unul dintre produşii solizi ai calcinării se foloseşte în fotografie. Ştiind că raportul dintre masa amestecului şi numărul de moli de substanţe pe care îl conţine este 381,8 (3) g/mol, să se determine substanţele componente şi compoziţia (% moli şi % greut.) amestecului. Scrieţi reacţiile pe care se bazează procesul de developare şi fixare în fotografie şi calculaţi cantitatea de NaBr rezultată la un randament ideal al acestora.

R: % moli: 16,667% $AgBrO_3$; 83,333% $Al(BrO_3)_3$; % greut.: 10,3% $AgBrO_3$; 89,7% $Al(BrO_3)_3$; 34,3 g NaBr.

27. 39,3 g amestec a doi compuşi: un vitriol şi o salină se încălzeşte ($t<250$°C) într-o incintă închisă. După răcire, rezultă un gaz care are densitatea faţă de CH_4, 0,125, randamentul reacţiilor fiind ideal. Se adaugă amestecului solid obţinut după răcire 200 g H_2O. În soluţie se observă formarea unui precipitat. Soluţia se supune filtrării. După uscare, filtrul cîntăreşte 19,4 g, iar filtratul conţine 9,25% $Me(OH)_2$. Determinaţi care sînt formulele de mai sus şi care este compoziţia (% moli şi % greut.) amestecului, cunoscînd că filtratul nu conţine $MeSO_4$.

Indicaţie: din clasa vitriolilor face parte şi calaicanul.

R: $MgSO_4\cdot7H_2O$; CaH_2; % moli: 22,22% $MgSO_4\cdot7H_2O$; 77,78% CaH_2; % greut.: 62,6% $MgSO_4\cdot7H_2O$; 37,4% CaH_2.

28. Se supun calcinării 2*n* moli amestec echimolar de sulfaţi şi azotaţi ai aceloraşi *n* metale rezultînd o substanţă elementară X_2. Prin reacţia substanţei X_2 cu cele *n* metale se formează săruri a căror masă moleculară este divizibilă cu 3. Să se determine: a) formulele

sărurilor respective; b) masa amestecului înainte și după calcinare; c) cantitatea de substanță X_2 rezultată (în grame și litri).

R: a) $LiNO_3$; $RbNO_3$; $CsNO_3$; Li_2SO_4; Rb_2SO_4; Cs_2SO_4; b) 1 149 g; 1 101 g; c) 48 g; 33,6 l.

29. N grame amestece de *n* bromați a *n* metale din *n* grupe ale sistemului periodic, se supun calcinării rezultînd 1,8503 g amestec solid care conține 78,063% bromuri și 0,5825 l gaze cu 3,1525*n*% Br_2 și 90,5425% gaz A. Știind că unul din bromați dă la calcinare ca produs volatil numai gazul A în volum de 0,2225 l, iar ceilalți (*n*—1) bromați sînt săruri ale unor metale divalente, la descompunerea fiecăruia rezultînd 4 substanțe, să se afle: a) formulele bromaților și valoarea numerică a lui *n* (în două moduri); b) compoziția în procente de greutate a amestecului înainte și după calcinare.

Notă: procentele de gaze date în problemă sînt volumice.

R: a) $n=3$; $NaBrO_3$; $Pb(BrO_3)_2$; $Cu(BrO_3)_2$; b) înainte: 33,333% $NaBrO_3$; 45% $Pb(BrO_3)_2$; 21,667% $Cu(BrO_3)_2$; după: 36,864% NaBr; 28,914% $PbBr_2$; 12,284% $CuBr_2$; 17,57% PbO; 4,368% CuO.

30. Într-o incintă de volum 215,6 l (la $p=1$ atm și $T=0°C$) se introduce un amestec echimolar (ne referim la substanțele pure) de dolomită și pirită care conțin cantități egale de steril (considerat inactiv din punct de vedere chimic).

Se închide etanș incinta și se încălzește pînă la $T=900°C$, presiunea după un timp *t* devenind $p=4,372$ atm (volumul ocupat de amestecul solid fiind neglijabil). După înregistrarea acestei presiuni se aduce incinta la temperatura normală (20°C) și se scot produșii de reacție: un amestec gazos cu compoziția masică pe elemente: C : N : S = 1 : 25,(6) : 5,(3) și 497,2 g cenușă care conține 11,263% Fe și 17,86% oxizi. Se cere: a) compoziția procentuală a celor două componente ale amestecului inițial și puritatea acestuia; b) compoziția procentuală a cenușei; c) compoziția în procente de greutate a amestecului gazos, densitatea și densitatea relativă a acestuia față de cel mai greu din gazele componente; d) randamentele reacțiilor care au avut loc în incintă.

R: a) 43,9655% dolomită; 56,0345% pirită; $p=91,379\%$; b) 72,405% FeS_2; 11,263% Fe_2O_3; 1,689% $MgCO_3$; 4,022% $CaCO_3$; 3,379% CaO; 3,218% MgO; 4,022% imp.; c) 9,1668% CO_2; 64,1661% N_2; 26,667% SO_2; $\rho=1,5306$ g/l; $d_{SO_2}=0,5357$; d) $\eta_{descomp.\ MgCO_3}=80\%$; $\eta_{descomp.\ CaCO_3}=60\%$; $\eta_{ardere\ FeS_2}=70\%$.

31. M g dolomită își scad masa cu 35,87% în urma descompunerii termice. Se cere: a) care este puritatea dolomitei și valoarea lui M; b) reducerea (cu Ca) oxizilor obținuți în urma descompunerii termice,

conduce la obținerea carburilor respective, iar prin hidroliza acestora rezultă un amestec de hidrocarburi. Să se determine care este compoziția (% moli și % greut.) amestecului de hidrocarburi și amestecului de gaze obținut la combustia hidrocarburilor (cu aer 20% vol. O_2).

R: a) $p=75\%$; M=1; b) am. hidrocarburi: % moli: 66,667% C_2H_2; 33,333% C_3H_4; % greut.: 56,52% C_2H_2; 43,48% C_3H_4; după combustie: % moli: 14,894% CO_2; 8,51% H_2O; 76,596% N_2; % greut.: 22,189% CO_2; 5,186% H_2O; 72,624% N_2.

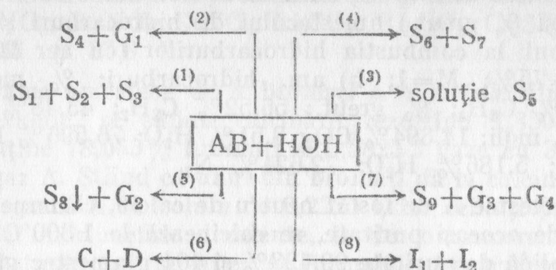
32. Un amestec A de fosfat neutru de calciu, cărbune cu *p*% puritate și nisip de aceeași puritate, se calcinează la 1 300°C obținîndu-se o substanță solidă de puritate 99,428% și 404 g amestec gazos B. După trecere peste nichel fin divizat, gazul B are masa moleculară aparentă (la 1 300°C) 68,8888 și conține *u*% (vol.) component ușor, gradul de disociere al componentului greu fiind α. Dacă considerăm $\alpha=0$, rezultă amestecul gazos C care conține *u*% (vol.) component greu. Se cere: a) determinați valorile numerice ale lui: *p*, *u* și α; b) care este masa, compoziția procentuală și puritatea amestecului A; c) volumul amestecului gazos B înainte și după ce este trecut peste nichel. Care este creșterea (în grame) masei nichelului? d) masa, volumul și compoziția (% moli și % greut.) amestecului gazos C.

R: a) $p=99,1735$; $u=42,705$; $\alpha=0,8$; b) 1 104 g; 56,159% $Ca_3(PO_4)_2$; 32,881% nisip; 10,96% cărbune; 99,638%; c) 1 522,035 l; 405,235 l; 242,4324 g; d) 404 g; 1 418,846 l; % moli: 90,909% CO; 9,091% P_4; % greut.: 69,307% CO; 30,693% P_4.

33. Un amestec A al primilor 10 *n*-alcani ce conține 1 mol de CH_4 se supune descompunerii termice la 600°C obținîndu-se un amestec B format din metan și alchene cu o singură dublă legătură în moleculă. Știind că în amestecul A există atiția moli din fiecare alcan, astfel încît din ultima treaptă a reacției de descompunere termică să se obțină cîte un mol din fiecare produs, determinați masele, volumele, densitățile și compozițiile (% moli și % greut.) amestecurilor A și B.

R: A: 17,212 kg; 10,237 m^3; 1,681 kg/m^3; % moli: 0,7% CH_4; 0,7% C_2H_6; 1,398% C_3H_8; 2,099% C_4H_{10}; 3,496% C_5H_{12}; 5,594% C_6H_{14}; 9,091% C_7H_{16}; 14,685% C_8H_{18}; 23,776% C_9H_{20}; 38,461% $C_{10}H_{22}$; % greut.: 0,093% CH_4; 0,174% C_2H_6; 0,511% C_3H_8; 1,011% C_4H_{10}; 2,091% C_5H_{12}; 3,997% C_6H_{14}; 7,553% C_7H_{16}; 13,909% C_8H_{18}; 25,285% C_9H_{20}; 45,375% $C_{10}H_{22}$; B: 17,212 kg; 36,366 m^3; 0,4733 kg/m^3; % moli: 10,827% CH_4; 17,323% H_2; 32,283% C_2H_4; 18,110% C_3H_6; 10,039% C_4H_8; 5,512% C_5H_{10}; 2,953% C_6H_{12}; 1,575% C_7H_{14}; 0,787% C_8H_{16}; 0,394% C_9H_{18}; 0,197% $C_{10}H_{20}$; % greut.: 5,113% CH_4; 1,022% H_2; 26,679% C_2H_4; 22,449% C_3H_6; 16,593% C_4H_8; 11,387% C_5H_{10}; 7,32% C_6H_{12}; 4,555% C_7H_{14}; 2,603% C_8H_{16}; 1,464% C_9H_{18}; 0,813% $C_{10}H_{20}$.

34. Se dă următoarea schemă:



Cunoscînd că: G_n (unde $n=1-4$) este gaz; C şi D sînt acizi ; I_n (unde $n=1$, 2) este ion; S_n (unde $n=1-9$) este soluţie, iar AB este o sare care devine pentru fiecare din transformările: (1)—(8), alta, se cere: a) să se denumească procesele (1)—(8) şi să se dea pentru fiecare minim două exemple; b) cînd are loc transformarea (3)?; c) care este cantitatea de acid şi densitatea amestecului gazos rezultat în urma reacţiei (7), dacă s-au întrebuinţat 10 g AB?

R: a) (1) — electroliză; (2) — hidroliză; (3) — delicvescenţă; (4) — hidroliză; (5) — hidroliză; (6) — hidroliză; (7) — hidroliză; (8) — ionizare; c) 3,864 g HF; $\rho=4{,}9643$ g/l.

35. 1,6 g oxid bazic A reacţionează cu 0,54 g element B rezultînd 1,02 g compus C şi metalul Me. Dacă B şi C se tratează separat cu aceeaşi soluţie de NaOH, rezultă cantităţi egale din acelaşi compus D. Se cere: a) să se determine formulele compuşilor A-D şi metalul Me şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor care au avut loc; b) cum se poate separa industrial elementul B din compusul D — scrieţi ecuaţiile reacţiilor, specificînd şi condiţiile în care acestea se desfăşoară.

R: a) $A=Fe_2O_3$; $B=Al$; $C=Al_2O_3$; $D=Na[Al(OH)_4]$; $Me=Fe$.

36. Ce cantitate de căldură este necesară la hidratare pentru obţinerea următoarelor săruri cristaline: $BaCl_2\cdot2H_2O$; $Ba(OH)_2\cdot8H_2O$; $Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O$; $CH_3COONa\cdot3H_2O$.

R: — 6,99 kcal/mol; — 26,28 kcal/mol; — 119,2 kcal/mol; — 8,47 kcal/mol.

39. Două probe de substanţă organică, de mase egale, se oxidează în mediu acid folosind ca oxidanţi $KMnO_4$ şi respectiv $K_2Cr_2O_7$. În ce caz se foloseşte o cantitate minimă de oxidant?

R: în cazul oxidării cu $KMnO_4$.

38. 100 g soluţie NaOH de 17° Bé la 100°C are presiunea de vapori de 706 mm Hg. Să se calculeze coeficientul izotonic şi gradul de disociere aparent al hidroxidului în soluţia dată.

R: $i=1{,}11$; $\alpha=11\%$.

37. Să se calculeze presiunea de vapori, la 100°C, a unei soluţii care conţine 5,6 g Na_2SO_4 la 100 g H_2O, considerînd sarea disociată 85%.

R: 745 mm Hg.

40. Tensiunea de vapori a unei soluţii apoase care conţine o substanţă nevolatilă este cu 2% mai mică decît tensiunea de vapori a apei pure. Să se determine molalitatea soluţiei.

R: 1,1337.

41. Se amestecă n soluţii 1, 2, 3, 4, ... respectiv ... n molare, de H_3PO_4, în cantităţi de 1, 2, 3, 4, ... respectiv ... n cm^3 rezultînd o soluţie finală cu concentraţia 70%. Considerînd că $\alpha_{H_3PO_4}=7n\%$ şi $K_{eb_{H_2O}}=0{,}52$ să se calculeze temperatura de fierbere şi tensiunea de vapori a soluţiei finale şi bineînţeles să se indice valoarea aproximativă a lui n ($\rho_{sol}=1$ g/cm^3).

R: $n\cong10$; $T_f=111{,}5813$°C; $p_{sol}=53{,}2$ mm Hg.

42. Fracţia molară a solutului într-o saramură amoniacală este 0,167. Ştiind că volumul saramurii neutre de concentraţie $x\%$ din care s-a fabricat saramura amoniacală a crescut cu 57,24% în urma absorbţiei, se cere: a) masa saramurii neutre de concentraţie $x\%$ şi valoarea numerică a lui x; b) cum explicaţi egalitatea fracţiilor molare ale solutului în cele două saramuri? c) care este masa saramurii de concentraţie $x\%$ necesară pentru prepararea prin procedeul Solvay (la rand. 100%) a unei cantităţi y de $Na_2CO_3\cdot10H_2O$, care prin descompunere totală pînă la oxid generează 1,352 l amestec de gaze (la 300°K şi 1 520 mm Hg)? d) de ce procedeul Solvay foloseşte, în scopul preparării sodei, saramură amoniacală şi nu saramură neutră?

(Considerăm că densitatea tuturor soluţiilor este egală cu unitatea şi că apa din saramură neutră se transformă total în bază).

R: a) 297 g sol. NaCl 39,39%; c) $y=2{,}86$ g; 2,97 g sol. NaCl 39,39%.

43. Se prepară o soluţie A de HCl din soluţii de concentraţii 1%, 2%, 3%, ..., 10% astfel: se iau m g soluţie 1% HCl, se dublează masa (la $2m$) cu m g apă distilată, se dublează această masă ($2m$) la $4m$ cu $2m$ g soluţie 2% HCl. Cele $4m$ g soluţie obţinută se dublează (la $8m$) cu $4m$ g apă distilată; apoi se dublează masa de $8m$ g obţinută cu $8m$ g soluţie 3% HCl. Acest ciclu de operaţii se repetă pînă cînd se ajunge

la adăugarea soluţiei 10% HCl, aceasta fiind ultima operaţie din ciclul de preparare a soluţiei A.

100 g din soluţia A se foloseşte la tratarea unui aliaj care conţine Cu şi Zn în raport molar 1 : 2 şi 1% impurităţi. Determinaţi: a) concentraţia soluţiei A; b) masa aliajului şi compoziţia lui în procente de masă ($M_{Zn}=65,4$; $M_{Cu}=63,5$).

R: a) 6,428%; b) 8,641 g; 32,353% Cu, 66,647% Zn şi 1% impurităţi.

44. Pentru a obţine soluţia A de H_3X se amestecă: 1 cm³ soluţie 1 N H_3X+2 cm³ soluţie 2 N H_3X+ ... +*n* cm³ soluţie *n*N H_3X. Soluţia A astfel preparată se neutralizează cu 27,5 cm³ soluţie B de bază rezultînd 6,936 g H_2O şi 2,72 *n* g sare. Dacă acelaşi volum de soluţie B de bază se evaporă pînă la sec, iar reziduul rezultat se tratează cu H_2SO_4 conc. (100%), se obţin 40,425 g produşi. Se cere: a) care este numărul de soluţii *n* şi concentraţiile molare, normale, molale şi procentuale ale soluţiilor A şi B; b) ce formule au H_3X şi baza; c) ce compoziţie (% greut. şi % moli) au soluţiile obţinute în urma celor două neutralizări ale bazei.

Notă: se consideră densităţile tuturor soluţiilor care intervin în această problemă ca fiind aproximativ egale cu 1 g/cm³.

R: a) $n=10$; A: 2,(3)*m*; 7*n*; 3,025 molal; 22,865% H_3PO_4; B: 14*m*; 14*n*; 64,815 molal; 39,2% KOH; b) H_3PO_4; KOH; c) I. 32,969% (greut.) K_3PO_4; 4,009% (moli) K_3PO_4; II. 82,857% (greut.) K_2SO_4; 33,333% (moli) K_2SO_4.

45. Pentru prepararea unei soluţii A de H_2X se folosesc *n* soluţii de concentraţii *n*% ($n=1, 2, \ldots, 10$). Soluţia A se prepară astfel: un volum *V* de soluţie *n*% se dublează cu apă distilată; se ia a *n*-a parte din soluţia astfel obţinută şi i se adaugă un volum *V* de soluţie $(n+1)$%, apoi se dublează volumul cu apă distilată; se ia a $(n+1)$-a parte din soluţia astfel preparată şi i se adaugă un volum *V* de soluţie $(n+2)$%. Apoi se dublează volumul cu apă distilată. Se urmează acest mod de lucru pînă cînd se adaugă soluţia de concentraţie 10%. Se ia a 10-a parte din această soluţie şi i se dublează volumul cu apă distilată obţinîndu-se astfel soluţia A. 100 g din soluţia A dezvoltă în urma reacţiei cu un metal 974,54 ml H_2. Considerînd densităţile tuturor soluţiilor de H_2X ca fiind aproximativ 1 g/cm³, să se afle concentraţia soluţiei A şi formula chimică a lui H_2X.

R: 4,2636% H_2SO_4.

46. Viteza reacţiei între soluţiile apoase de sare de plumb bivalent şi stanit alcalin este foarte mică (practic neglijabilă). Dacă însă reacţia are loc în prezenţă de săruri de bismut trivalent, viteza ei se măreşte,

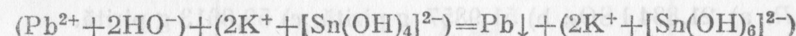
sensibilitatea crescînd de cca 100 ori. Scrieţi ecuaţiile transformărilor care au avut loc şi specificaţi tipul acestora.

R: — reacţie inductoare:



$$2(Bi^{3+}+3HO^-)+3(2K^++[Sn(OH)_4]^{2-})=2Bi\downarrow+3(2K^++[Sn(OH)_6]^{2-})$$

— reacţie indusă:



$$(Pb^{2+}+2HO^-)+(2K^++[Sn(OH)_4]^{2-})=Pb\downarrow+(2K^++[Sn(OH)_6]^{2-})$$

47. Un student prepară reactiv Nessler folosind soluţii normale de $HgCl_2$ şi KJ şi o soluţie *x* normală de KOH. El cunoaşte din metoda de preparare a reactivului că volumul soluţiei limpezi, după ce se adaugă KOH, devine dublu şi că acest reactiv se foloseşte la identificarea NH_4^+. Cum a calculat el normalitatea soluţiei de KOH astfel încît nici unul din reactivi să nu fie în exces?*

R: N/4.

48. Care este *p*H-ul unui amestec de *n* soluţii a *n* acizi monobazici? Soluţiile au normalitatea *n*, iar gradul de disociere a acizilor respectivi este α_n. Caz particular: $n=\alpha=1$.

R: $pH=0$.

49. Se analizează volumetric o probă de acid fosforic şi fosfat biacid de sodiu. Ce indicatori sînt necesari la titrare? Se dau: $K_{a_1}=7,52\cdot10^{-3}$; $K_{a_2}=6,23\cdot10^{-8}$; $K_{a_3}=1,3\cdot10^{-12}$ şi domeniile de viraj în unităţi *p*H ale unor indicatori: acid picric: 0,1—0,8; metiloranj: 3,1—4,4; roşu de metil: 4,4—6,2; roşu de fenol: 6,8—8,4; fenolftaleină: 8,3—10.

R: se titrează H_3PO_4 în prezenţă de indicator roşu de metil şi cantitatea totală de fosfat biacid de sodiu în prezenţă de fenolftaleină.

50. Se prepară 683,3 g oleum cu 10% SO_3 liber, din *a* g soluţie 70% H_2SO_4 şi *b* g oleum cu 20% SO_3 liber. Apoi se completează pînă la 1 000 g cu un amestec echimolar de apă şi H_2SO_4. Se cer valorile numerice pentru *a* şi *b* şi concentraţia procentuală a soluţiei astfel obţinută.

R: $a=44,43$; $b=638,87$; 96,623% H_2SO_4.

51. Se obţine un oleum cu 20% SO_3 liber din *x* g pirită de *x*% puritate. Cărui interval de valori aparţine cantitatea de oleum obţinută, dacă randamentul fiecăreia din cele trei reacţii care au avut loc este *x*%?

R: cantitatea de oleum 20% SO_3 liber ∈(0, 156, 85].

---

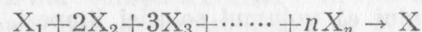
* Se dau: $A_H=1,008$; $A_O=15,9994$; $A_{Cl}=35,453$; $A_K=39,102$; $A_I=126,9045$ $A_{Hg}=200,5$.

52. În urma oxidării SO_3 cu aer ce conține 5% SO_2 și absorbție (5% din SO_3 rămîne neabsorbit), rezultă 17,1734 g oleum cu 20% SO_3 liber. Să se determine: a) volumul de SO_2 oxidat; b) masa piritei de 90% puritate, necesară obținerii SO_2 cu $\eta = 80\%$; c) masa piritei consumate, dacă oxidarea SO_2 nu se face cu aer care conține și SO_2.

Notă: procentele de gaze sînt volumice.

R: a) 21,834 l SO_2; b) 51,9857 g pirită; c) 59,8613 g pirită.

53. Ecuația reacției de sinteză a unei substanțe gazoase din produși gazoși este următoarea:



$$X_1 + 2X_2 + 3X_3 + \cdots\cdots + nX_n \rightarrow X$$

Pentru sinteză se introduc în reactor 218 m³ (în c.n.) compuși necesari (în raport stoichiometric). În final se obține: 11,2 m³ substanță X și 50 m³ amestec nereacționat. Care este valoarea lui *n*?

R: $n = 5$.

54. În scopul obținerii gazelor calde (la temp. 270°C) care se introduc în atomizor pentru uscarea particulelor de detergent, se alimentează soba de combustie cu 200 Nm³/h CH_4 și 3 000 Nm³/h aer primar (introdus pentru ardere). Se obțin astfel gaze (la temp. 460°C) ce conțin un raport volumic $CO : CO_2 = 1 : 3$, combustia fiind totală. Se diluează aceste gaze — pentru a le aduce la temperatura de 270°C, la care se face uscarea — cu *x* Nm³/h aer secundar, rezultînd astfel gazele calde care conțin 1,1825% (greut.) CO. Se cere: a) valoarea lui *x* și debitele gazelor la 460°C și 270°C; b) compozițiile (% vol. și % greut.) gazelor înainte și după diluare; c) care este excesul de aer și raportul dintre debitele de aer primar și secundar; d) dacă arderea ar fi fost completă (pînă la CO_2), să se determine excesul de aer considerînd puritatea CH_4 ca fiind 74,81%.

Notă: aerul conține 20% vol. O_2 și 80% vol. N_2.

R: a) $x = 1000$; $Q_{460°C} = 8\,659{,}066$ m³/h; $Q_{270°C} = 8\,403{,}5714$ m³/h. b) înainte: % vol.: 4,651% CO_2; 1,55% CO; 12,403% H_2O; 6,977% O_2; 74,419% N_2; % greut.: 7,366% CO_2; 1,5625% CO; 8,0357% H_2O; 8,0357% O_2; 75% N_2; după: % vol.: 1,1825% CO; 3,55% CO_2; 9,467% H_2O; 10,06% O_2; 75,74% N_2; % greut.: 5,5743% CO_2; 1,1825% CO; 6,081% H_2O; 11,4865% O_2; 75,676% N_2; c) excesul = 60%; 3/1; d) 100,508%.

55. Pentru diluarea gazelor obținute în soba de combustie de la cca. 400°C la 270°C se folosește aer la 20°C.

În locul aerului se poate folosi, ca diluant, gazul recirculat conform schemei din figura 5.1.

Se dau: $Q_2 = 12\,033{,}5$ m³/h și conține 6,612% H_2O (vap.); $Q_4 = 14\,433$ m³/h; gazele care ies din atomizor cu Q_4 m³/h conțin 2,8 g detergent pe m³ gaz, iar după condensare-separare nu mai conțin nici detergent și nici apă în stare de vapori.

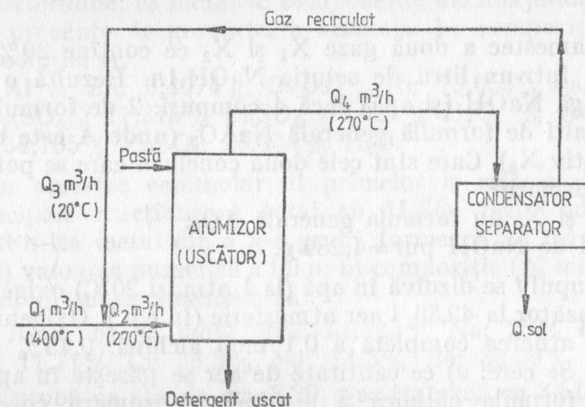


Fig. 5.1. Schema de principiu a unei instalații de fabricare prin atomizare, a detergenților granulați condiționați, folosind drept diluant pentru prepararea gazelor calde (la 270°C), gazul recirculat.

Să se determine: a) Q_1, Q_3, Q_{sol} și concentrația soluției apoase de detergent; b) cu cît % variază conținutul în apă al gazelor la 400°C prin diluare cu gazul recirculat?

R: a) $Q_1 = 7\,950{,}275$ m³/h; $Q_3 = 3\,031{,}96$ m³/h, $Q_{sol} = 1\,331{,}229$ kg/h; 3,036%; b) scade cu 46,677%.

56. La Întreprinderea de detergenți „DERO" Ploiești, gazele rezultate la instalația de condiționare antrenează cca 600 t detergent/an (350 zile). În scopul recuperării detergentului, cît și pentru protecția mediului înconjurător, acestea sînt spălate cu apă ($Q_{H_2O} = 1$ m³/h) într-un scruber spălător. După spălare, conținutul în detergent scade la cca 200 mg/m³ gaz. Rezultă de asemenea o soluție apoasă de detergent cu concentrația 5%, soluție care este refolosită în procesul de condiționare a detergenților sau livrată altor întreprinderi. Știind că:

I — în urma condiționării se obține un detergent cu umiditatea 2% (raportată la substanța umedă);

II — debitele gazelor intrate (la $T = 270°C$) și respectiv ieșite (la $T = 60°C$) din scruberul spălător sînt de cca 10 800 m³/h și 6 100 m³/h (volumul ocupat de detergent se neglijează).

Să se determine: a) umiditatea (kg H_2O/m³ gaz și % vol. H_2O) gazelor intrate în spălător dacă după spălare gazele conțineau 23,5%

vol. H_2O; b) debitul soluţiei de detergent 5%, rezultată în urma spălării; c) după spălare, gazele sînt eliminate în atmosferă. Care sînt pierderile de detergent exprimate în tone detergent/an (350 zile).

R: a) 0,1158 kg H_2O/m^3 gaz; 28,654% H_2O; b) 1 376,09 kg/h; c) 10,248 t/an.

57. 20 l amestec a două gaze X_1 şi X_2 ce conţine 20% (vol.) X_1 se barbotează într-un litru de soluţie NaOH 1*n*. Rezultă o soluţie ce conţine pe lîngă NaOH (şi apă) încă 4 compuşi: 2 de formulă generală $NaAO_2$ şi ceilalţi de formulă generală $NaAO_3$ (unde A este un element din X_1, respectiv X_2). Care sînt cele două concluzii care se pot desprinde din aceste informaţii?

R: 1) X_1 şi X_2 au formula generală AO_2;

2) excesul de NaOH pur=4,286 g.

58. În timpul *t* se dizolvă în apă (la 1 atm. şi 20°C) oxigenul (+alte gaze) corespunzător la 42,86 l aer atmosferic (în c.n.). Oxigenul absorbit este folosit la arderea completă a 0,1 moli alchină, 0,45% din acesta fiind în exces. Se cere: a) ce cantitate de aer se găseşte în apă în urma dizolvării; b) formula chimică a alchinei şi izomerii corespunzători acesteia.

Notă: se va ţine seama de: compoziţia (% vol.) aer: 78 % N_2, 21 % O_2 şi 1% Ar; tensiunea de vapori a H_2O: 17,5 torr şi $\alpha_{O_2}=0{,}028$; $\alpha_{N_2}=0{,}015$ şi $\alpha_{Ar}=0{,}020$ la 20°C.

R: a) 36,589 l aer; b) C_3H_4 (propina, alena, ciclopropena).

59. Se barbotează într-o soluţie de NaOH, un gaz de sinteză care conţine x% (vol.) CO_2, rezultînd o cantitate de săruri de 0,6877 ori mai mică decît volumul de gaz de sinteză luat în lucru. Ştiind că x % (vol.) din CO_2-ul conţinut în gaz se consumă numai în prima etapă a reacţiei de neutralizare, să se afle valoarea numerică a lui x.

Notă: celelalte gaze conţinute în gazul de sinteză sînt inerte faţă de NaOH.

R: $x=15$.

60. Un amestec de două săruri metalice: X_aY_b şi Z_cW_d se tratează cu $6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule de H_2SO_4 (pur). Care este raportul molar X_aY_b/Z_cW_d al celor două săruri în amestec, ştiind că H_2SO_4 nu reacţionează cu compuşii halogenaţi rezultaţi şi $\Delta n=0$ (în toate cazurile).

R: $X_aY_b/Z_cW_d=1/1$.

61. 3,25 g metal reacţionează cu acid concentrat rezultînd 2,24 l (c.n.) gaz A, care în anumite condiţii trece în $(A)_2$. Gazul $(A)_2$ la gradul de disociere (în A) 90% are masa aparentă 48,421. Care sînt formulele chimice ale metalului, acidului şi gazelor A şi $(A)_2$?

R: Zn; HNO_3; NO_2; N_2O_4.

62. Un aliaj echimolar de 2 metale al căror raport între masele atomice este 1 : 2,4074 şi între echivalenţi de 0,277 : 1, reacţionează total cu o soluţie H_2SO_4 65%, rezultînd 17,1818 g soluţie A şi 2,074 l H_2. Să se determine: a) metalele componente ale aliajului, masa şi compoziţia, în procente de greutate, a acestuia; b) compoziţia (% moli şi % greut.) soluţiei A.

R: a) Al şi Zn; 3,4074 g; 29,347% Al; 70,653% Zn; b) % moli; 5,659% $Al_2(SO_4)_3$; 11,318% $ZnSO_4$; 83,022% H_2O; % greut.: 36,859% $Al_2(SO_4)_3$; 34,705% $ZnSO_4$; 28,436% H_2O.

63. Un amestec echimolar al primelor *n* metale din primele *n* grupe principale reacţionează total cu H_2SO_4 rezultînd 268,8 l gaz. Ştiind că al *n*-lea metal din a *n*-a grupă formează un reactiv Grignard, să se afle: a) valoarea numerică a lui *n*; b) compoziţia (% moli şi % greut.) amestecului; c) masa amestecului.

R: a) $n=2$; b) % moli: 25% Li; 25% Na; 25% Be; 25% Mg; % greut.: 11,11% Li; 36,5% Na; 14,3% Be; 38,09% Mg; c) 252 g.

64. O probă de aur de masă 20 g se tratează cu 34,5 g apă regală. Ştiind că în reacţie s-a consumat 60,58% din apa regală introdusă, randamentul tuturor transformărilor fiind 90%, se cere: a) scrierea ecuaţiei reacţiei (în trepte) care a avut loc; b) puritatea probei de aur; c) densitatea amestecului binar gazos obţinut în urma reacţiei; d) dacă cantitatea de clorură obţinută s-ar fi dizolvat în apa rezultată (cu randament 100%), care ar fi fost culoarea, masa şi concentraţia soluţiei?

Notă: se consideră că apa regală conţine acizi de concentraţie 100%.

R: b) 98,5%; c) 1,56 Kg/m^3; d) culoare roşie brună; 19,057 g; 76,33%.

65. 4,367 g zinc se tratează cu acid azotic concentrat obţinîndu-se un amestec gazos binar care conţine 88% (vol.) monoxid de azot. Aceeaşi cantitate de probă de zinc, în reacţie cu acidul sulfuric concentrat degajă 1,378 l gaz. Considerînd randamentul reacţiilor ca fiind ideal şi concentraţia fiecăruia din acizii folosiţi 98%, determinaţi: a) puritatea probei de zinc; b) concentraţia procentuală masică şi molară a soluţiei care rezultă prin amestecarea produşilor celor două reacţii după separarea impurităţilor; c) masa, volumul şi compoziţia (% vol. şi % greut.) gazului obţinut prin amestecarea gazelor degajate în cele două reacţii.

R: a) 91,596%; b) 25,6555 g; % greut.: 45,335% $Zn(NO_3)_2$ 38,604% $ZnSO_4$; 16,061% H_2O; % moli: 17,477% $Zn(NO_3)_2$; 17,477% $ZnSO_4$; 65,046% H_2O; c) 5,02 g; 2,1437 l; % vol.: 64,281% SO_2; 4,287% N_2O; 31,432% NO; % greut.: 78,428% SO_2; 3,596% N_2O; 17,976% NO.

66. Într-un vas închis se introduce o probă de zinc de masă xg. Se tratează: (1) cu HNO_3 4% reacționînd y % din probă și apoi (2) cu HNO_3 concentrat stoichiometric necesar rezultînd în final: un gaz care amestecat cu oxigenul stoichiometric și trecut peste catalizatori specifici, se transformă în 34,4 l gaz A, și 899,478 g soluție care după evaporare la sec depune 129,7 g reziduu.

Determinați: a) valorile numerice ale necunoscutelor x și y; b) care este echivalentul lui A; c) compoziția procentuală a soluției finale.

Notă: aerul conține 22,(2)% (greut.) O_2 și restul N_2.

R: a) x=43,83 g probă; y%=30,1715%; b) E_{NO_2}=23; c) 13,903% $Zn(NO_3)_2$; 0,444% NH_4NO_3; 85,561% H_2O; 0,092% impurități.

67. Un minereu conține metalul Me sub forma a trei combinații de formulă Me_xO_y (în raport echimolar) și Me elementar. 15 g din acest minereu reacționează cu 15,816 g H_2SO_4 98%, obținîndu-se o soluție apoasă A și 6 g reziduu. Soluția apoasă A se tratează cu soluție NaOH 40% stoichiometric necesară, rezultînd precipitatul P. După filtrare, acesta este lăsat în atmosferă cîteva ore, transformîndu-se total în precipitatul roșu Y. La calcinare Y dă Me_xO_y (una din substanțele conținute la început în minereu) în cantitate de 9,312 g. Aceeași cantitate de Me_xO_y în reacție cu 3,911 l CO dă o cantitate de Me de 1,767 ori mai mică decît cantitatea de Me care s-ar obține din minereu prin prelucrare. Se cere: a) care este puritatea minereului și compoziția sa procentuală; b) compoziția (% greut. și % moli) soluției obținute după separarea lui P; c) compoziția (% greut. și % moli) soluției A și concentrația procentuală în săruri; d) compoziția (% greut. și % moli) precipitatului P.

R: a) p=93,333%; 20,687% Fe_2O_3; 9,313% FeO; 33,333% Fe_3O_4; 6,667% imp; b) % greut.: 50,295% Na_2SO_4; 49,705% H_2O; % moli; 11,37% Na_2SO_4; 88,63% H_2O; c) % greut.: 63,324% $Fe_2(SO_4)_3$; 24,063% $FeSO_4$; 1,1902% H_2SO_4; 11,4224% H_2O; % moli; 16,436% $Fe_2(SO_4)_3$; 16,436% $FeSO_4$; 1,258% H_2SO_4; 65,870% H_2O; % sulfați Fe=87,387%; d) % greut.: 29,605% $Fe(OH)_2$; 70,395% $Fe(OH)_3$; % moli: 25% $Fe(OH)_2$; 75% $Fe(OH)_3$.

68. Amestecul echimolar a două metale Me^{II} și Me^{III} ce conține 58,33% Me^{III}, poate fi oxidat total cu 56 cm³ O_2 iar în reacție cu H_2SO_4 concentrat degajă 44,8 cm³ H_2. Gazul degajat în urma reacției Me^{II} cu H_2SO_4 se amestecă cu Cl_2 pînă la un volum V și se introduce într-o incintă închisă de volum V, presiunile parțiale ale celor două gaze fiind egale (la t=const.). Se cere: a) volumul V al amestecului de H_2 și Cl_2 introdus în incintă; b) care va fi presiunea în incintă în urma reacției H_2+Cl_2=? c) care este masa amestecului de metale și care sînt acestea;

d) care este densitatea față de hidrogen a amestecului gazos de H_2 și Cl_2 din incintă.

R: a) V=89,6 cm³; b) 1 atm; c) 0,192 g; Ca; Fe; d) d_{H_2}=18,25.

69. Îndepărtarea stratului de oxid (FeO) de pe piesele de oțel se face pe cale chimică folosind H_2SO_4 10% și se numește decapare. Oxidul conține 60% Fe iar piesa introdusă în baie își scade masa după decapare cu 5%, concentrația acidului în baie devenind 9,841%. Pentru ca baia să poată fi refolosită la o nouă decapare, după separarea cantitativă a $FeSO_4$, mai trebuiesc adăugate în baie 2,6115 g oleum cu 20% SO_3 liber. Se cere: a) masa piesei și a soluției din baie înainte și după decapare; b) concentrația procentuală și procentuală molară a soluției acide obținute după decapare (înainte și după separarea $FeSO_4$); c) umiditatea (u%) oxidului.

R: a) înainte: $m_{piesă}$=51,794 g; m_{sol}=1 870,46 g; după: $m'_{piesă}$=49,2043 g; m'_{sol}=1 873,05 g; b) înainte: % greut.: 9,841% H_2SO_4; 0,225% $FeSO_4$; 89,934% H_2O; % moli: 1,9698% H_2SO_4; 0,029% $FeSO_4$; 98,0011% H_2O; după: % greut.: 9,8632% H_2SO_4; 90,1368% H_2O; % moli: 1,97% H_2SO_4; 98,03% H_2O; c) u%=22,86%.

70. Constanta de echilibru a reacției de formare a acetatului de butil din acid și alcool este K=2,4. Se pleacă de la 1 mol alcool și ne propunem un grad de consumare a alcoolului 95%. Pentru deplasarea echilibrului spre dreapta (cu formare de acetat de butil) se folosesc 2 metode:

I — îndepărtarea apei din sistem;

II — adăugarea unui exces de acid.

Determinați: a) cîți moli de apă ar trebui îndepărtați, dacă se folosește metoda I; b) cantitatea de acid acetic folosită în metoda II.

R: a) 0,9437 moli H_2O; b) 8,4708 moli CH_3COOH.

71. Raportul concentrațiilor inițiale (mol/l) într-un amestec de acid palmitic (A) și alcool izobutilic (B) este: C_{A_i}/C_{B_i}=1/5. Știind că ρ_A=854 kg/m³ și ρ_B=789 kg/m³, să se determine: a) care este compoziția (% moli și % greut.) amestecului; b) valorile pe care le au C_{A_i} și C_{B_i}; c) dacă componentele amestecului (A și B), reacționează între ele (în prezență de catalizator H^+), constanta de echilibru a reacției de esterificare care are loc fiind K=6, calculați conversiile maxime ale ambilor componenți (A și B).

R: a) % moli: 16,667% A; 83,333% B; % greut.: 40,89% A; 59,11% B; b) x_A=0,9618; x_B=0,1924.

72. Se folosește pentru sinteza HI 1 000 m³ amestec care conține H_2 și I_2 în raport volumic 3 : 1. Acesta se introduce în reactor printr-un

dozator. Gazele ieşite din reactor (în urma sintezei) conţin 20% (moli) HI. Acestea se trec printr-o coloană de absorbţie în scopul obţinerii unei soluţii de HI (1 vol. H_2O dizolvă 425 vol. HI). Gazele rezultate în urma absorbţiei (gazele neabsorbite) se introduc în dozator în scopul folosirii lor la sinteză. a) În problemă s-a introdus intenţionat o greşeală. Care este aceasta şi cum se poate soluţiona; b) să se determine volumul de H_2O necesar absorbţiei HI sintetizat şi volumul gazelor rezultate după absorbţie; c) randamentul în HI al instalaţiei de sinteză, densitatea şi densitatea faţă de hidrogen a gazelor ieşite din reactor.

Notă: în soluţionarea punctelor b) şi c) nu se va ţine seama de punctul a) (sau cel mult se va ţine seama de soluţia acestuia).

R: b) 0,216 m^3 H_2O; 800 m^3 gaze; c) $\eta=40\%$; $\rho=2{,}9$ kg/m^3; $d_{H_2}=$ $=32{,}5$.

73. Se sintetizează formaldehida prin oxidarea alcoolului metilic cu aer. Raportul reactanţilor este: CH_3OH/aer=2/1. Concomitent cu reacţia principală are loc şi o reacţie de dehidrogenare a alcoolului. Considerînd că raportul: CH_3OH oxidat/CH_3OH dehidrogenat=1/5, şi că în urma sintezei rezultă un amestec gazos de: CH_2O, CH_3OH, H_2, N_2, O_2 şi H_2O care conţine 896 l (c.n.) N_2, să se determine compoziţia în procente de volum şi de greutate a amestecului gazos final, dacă efectul termic total al reacţiilor este: $\Delta H=-312$ kcal.

Se dau căldurile de formare standard ale substanţelor în stare gazoasă: $H_{f_{CH_3OH}}=-48$ kcal/mol; $H_{f_{CH_2O}}=-28$ kcal/mol; $H_{f_{H_2O}}=$ $=-57{,}8$ kcal/mol.

R: % vol.: 9,763% O_2; 46,088% N_2; 1,939% CH_3OH; 21,105% CH_2O; 3,518% H_2O; 17,587% H_2; % greut.: 13,036% O_2; 53,846% N_2; 2,589% CH_3OH; 26,419% CH_2O; 2,642% H_2O; 1,468% H_2.

74. Fracţia molară a monoxidului de carbon într-un amestec ternar care mai conţine propenă şi propan este 0,2. Care este cantitatea de căldură degajată la arderea acestui amestec, dacă el se găseşte la 1,6 atm şi 187°C, într-un recipient de volum 683 l, raportul masic propenă/propan=4/3,5. Determinaţi compoziţia procentuală volumică şi masică a amestecului ternar şi densitatea lui (în condiţiile problemei).

Se dau următoarele călduri de combustie:

$H_{CO}=-66{,}85$ kcal/mol; $H_{C_3H_6}=-492$ kcal/mol; $H_{C_3H_8}=$ $=-472{,}5$ kcal/mol.

R: 11 584,216 kcal; % vol: 20% CO; 36,413% C_3H_8; 43,587% C_3H_6; % greut.: 14,025% CO; 40,126% C_3H_8; 45,849% C_3H_6; $\rho=$ $=1{,}6937$ g/l.

75. Într-o incintă închisă are loc reacţia: $2H_2+O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ la temperatura de 500°C. Presiunile parţiale în incintă sînt: $p_{H_2O}=1$ atm;

$p_{H_2}=1$ atm; $p_{O_2}=0{,}5$ atm. Ştiind că lucrul mecanic maxim de volum obţinut în reacţie este 19 300 cal, să se calculeze: a) entalpia liberă de reacţie $\Delta^r G_{773}$; b) K_p (constanta de echilibru în funcţie de presiuni).

Indicaţie: presiunile parţiale date în problemă sînt la neechilibru.

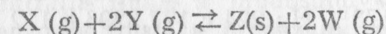
R: a) $\Delta^r G_{773}=-20\,364{,}64$ cal.; b) $K_p=5{,}73\cdot10^5$.

76. 1 m^3 amestec stoichiometric de C_2H_2 şi H_2 se introduce în reactorul catalitic *R* şi se conduce astfel reacţia încît produsul final să fie CH_4. După reacţie, amestecul gazos ce conţine 25% (vol) metan se trece într-un separator de gaz metan. Ştiind că 0,1 m^3 din gazele rămase după separare, se evacuează, iar restul se recirculă. Se cere volumul gazelor recirculate şi randamentul în metan al instalaţiei, presupunînd că nu se formează decît metanul ca produs final.

Notă: gazele evacuate conţin 4% (vol.) CH_4.

R: 1 500 l; 89,6%.

77. În reacţia:


$$X(g)+2Y(g) \rightleftarrows Z(s)+2W(g)$$

unde X, Y şi W sînt gaze ideale, Z are o presiune de vapori foarte mică şi un volum neglijabil. Se consideră următoarele procese la temperatură constantă:

a) X şi Y sînt introduse într-un vas pînă cînd presiunile lor parţiale, înainte ca Z şi W să se formeze, ajung la 1 atm fiecare. La echilibru, la o presiune totală de 2 atm, 75% din cantitatea de X iniţială rămîne nereacţionată. Să se calculeze presiunile parţiale ale componenţilor la echilibru şi constanta de echilibru K_p.

b) X şi Y sînt introduse într-un vas de volum constant pînă cînd presiunile lor parţiale ajung fiecare la 1 atm, înainte ca Z şi W să se formeze. Să se calculeze presiunile parţiale ale componenţilor la echilibru.

c) Să se explice rezultatele obţinute în cele două cazuri.

R: a) $p_X=0{,}858$ atm; $p_Y=0{,}571$ atm; $p_W=0{,}571$ atm; $K_p=$ $=1{,}17$ atm^{-1};

b) $p_X=0{,}758$ atm; $p_Y=1{,}516$ atm; $p_W=0{,}484$ atm.

78. În cinci recipiente de volume egale: $V_1=V_2=\ldots=V_5$, presiunile $p_1\ldots p_5$ cresc în progresie geometrică de raţie 2 iar $T_5=$ $=1\,100$°C. Dacă tot gazul din cele 4 recipiente se trece în recipientul 5, presiunea devine 5 atm (măsurată la T_5), iar dacă se pun în comunicare cele cinci recipiente, presiunea devine *p* atm la temperatura de 750°C. Ştiind că fiecare din cele cinci recipiente conţine cîte 1 mol de gaz,

să se determine: a) cum crește temperatura gazului din cele cinci recipiente; b) care sînt valorile pentru p_1—p_5, T_1—T_4, V_1—V_5 și p; c) dacă gazul obținut prin amestecarea gazelor din cele cinci recipiente (în recipientul 5) este CH_4 și are loc aici (la temperatura T_5) reacția de piroliză cu $K_p=3{,}571 \cdot 10^3$ atm^2, pe pereții recipientului se depun 10 g C. Se cere: care este randamentul pirolizei la acetilenă, presiunea în recipient după terminarea reacției, compoziția (% moli și % greut.) amestecului de gaze rezultat și volumul (în condiții normale de temperatură și presiune) acestuia înainte și după trecerea printr-o coloană de spălare cu benzină. Ce volum de metan (în c.n.) s-a supus pirolizei?

Indicație: randamentul reacției de piroliză poate avea valori $\eta > 80\%$, materia primă (CH_4), însă, fiind total transformată în produși.

R: a) temperatura crește în progresie geometrică de rație 2 (T_1, $4T_1$, $8T_1$, $16T_1$); b) $p_1=0{,}0625$ atm; $p_2=0{,}125$ atm; $p_3=0{,}25$ atm; $p_4=0{,}5$ atm; $p_5=1$ atm; $T_1=85{,}8125$°K; $T_2=171{,}625$°K; $T_3=343{,}25$°K; $T_4=686{,}5$°K; $V_1=V_2=\ldots=V_5=112{,}586$ l; $p=0{,}745$ atm; c) $\eta=83{,}34\%$; 10 atm; % moli: 20,835% C_2H_2; 79,165% H_2; % greut.: 77,3827% C_2H_2; 22,6173% H_2; 224 l; 177,3296 l; 112 l CH_4.

79. Să se afle raportul dintre K_a-urile formelor enolice ale acetonei și ciclohexanonei cunoscînd constantele de tautomerizare K_T în fiecare caz exprimate sub forma: pK_{T_1} (acetonă-enol)$=5{,}6$ și pK_{T_2} (ciclohexanonă-enol)$=3{,}7$. Se mai cunosc pK_a-urile: formei carbonilice $(CH_3)_2CO$ $pK_{a_1}=20$ și formei $C_5H_{10}C=\overset{+}{O}H$ $pK_{a_2}=-6{,}8$.

R: 501,19.

80. Într-o instalație, se succed operațiile cuprinse în schema din figura 5.2.

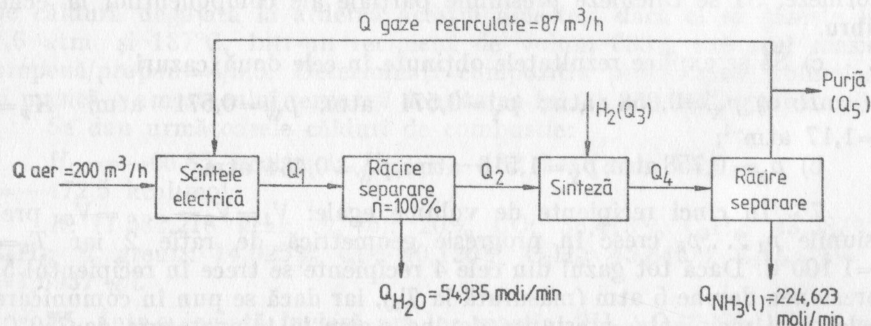


Fig. 5.2. Schema de principiu a unei instalații de obținere a amoniacului lichid.

Știind că aerul conține 21% (vol.) O_2 și 79% (vol.) N_2, iar gazele de purjă conțin în procente de masă: 28,639% O_2; 18,145% N_2 și 33,043% H_2, să se determine: a) valorile debitelor Q_1—Q_5 în Nm^3/h; b) randamentul de separare și de obținere al NH_3(l).

Notă: se consideră că toate gazele sînt în condiții normale de temperatură și presiune, la debitele respective.

R: a) $Q_1=286{,}017$ m^3/h; $Q_2=175{,}269$ m^3/h; $Q_3=630{,}56$ m^3/h. $Q_4=497{,}193$ m^3/h; $Q_5=110{,}575$ m^3/h; b) $\eta_{separare}=96{,}164\%$; $\eta_{obținere}=95{,}913\%$.

81. Într-o etapă intermediară de rezolvare a unei probleme de chimie se ajunge la egalitatea:

$$\int_{C_{R_0}}^{C_R} 4{,}75 \cdot 10^{-3} dC_R = \int_{C_{S_0}}^{C_S} 9{,}5 \cdot 10^{-2} dC_S$$

unde: C_R este concentrația finală a produsului valoros;
C_S — concentrația finală a produsului secundar;
C_{R_0} — concentrația inițială a produsului valoros;
C_{S_0} — concentrația inițială a produsului secundar.

Știind că produșii R și S se obțin în urma descompunerii substanței A se cere: a) ce ordine au cele două reacții? b) ce puteți spune despre selectivitatea reacției? (valoare și discuție).

R: a) unu; b) 95,238%.

82. Un minereu de pirită se prăjește într-un cuptor la 1 000°C cu aer (20% (vol.) O_2 rezultînd o cenușă cu 5,4% S. Știind că impuritățile din pirită conțin 5% S, iar randamentul reacțiilor de ardere este 90%, să se afle: a) puritatea piritei și procentul de sulf din minereu; b) compoziția (% moli și % greut.) și volumul gazelor de ardere (la 1 000°C) rezultate din 20 kg pirită; c) SO_2-ul conținut în gaze se folosește pentru obținerea oleumului cu 20% SO_3 liber, absorbindu-se într-o soluție de H_2SO_4 96%. Cît oleum rezultă?

R: a) 74,978%; 41,239% S; b) % moli: 13,863% SO_2; 2,1% O_2; 84,036% N_2; % greut.: 26,826% SO_2; 2,032% O_2; 71,142% N_2; 174,745 m^3; c) 57,846 kg oleum 20% SO_3 liber.

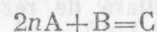
83. Pentanii izomeri cu raportul între numărul atomilor de carbon primari din moleculele lor: 1 : 1,5 : 2, se amestecă în raport de respectiv 3 : 4 : 1. Acest amestec se supune descompunerii termice la $T=400$—600°C cu un $\eta=80\%$, obținîndu-se 806,4 l amestec gazos care conține 22,22% (vol.) CH_4. Se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au avut loc; b) să se calculeze cantitatea totală (volum și masă)

de pentani izomeri supusă descompunerii, compoziţia (% vol.) şi volumul fiecărui izomer în acest amestec; c) care este compoziţia (% vol.) amestecului final?

Notă: se consideră nul randamentul reacţiilor de dehidrogenare.

R: b) 448 l amestec; 168 l *n*-pentan; 224 l *i*-pentan; 56 l neopentan; 1 440 g amestec; 37,5% *n*-pentan; 50% *i*-pentan; 12,5% neopentan; c) % C_2H_6= % C_3H_8= % C_2H_4= % C_3H_6=% *i*-butenă=11,111%; % butenă-1= % butenă-2= % *i*-pentan=5,555%; 4,1666% *n*-pentan; 1,389% neopentan; 22,22% CH_4.

84. Se dă schema:



$$2nA+B=C$$

Ştiind că:

— A, B şi C sînt amestecuri

— 2*n* moli amestec echimolar A, al primelor *n* aldehide cu primele *n* cetone reacţionează cu:

— B rezultat din reacţia a 7 l soluţie de $CuSO_4$2N (ρ_{sol}=1,2 g/cm³) cu 8 l soluţie de NaOH 1,5 N (ρ_{sol}=1,5 g/cm³);

— C rezultă în urma reacţiei de mai sus, şi conţine 18,908 l H_2O.

Să se afle compoziţiile % moli şi % greutate a amestecurilor: a) A; b) B; c) C.

Observaţie: $n \Leftrightarrow n$ termeni şi $n \Leftrightarrow$ normal (saturat) monofuncţional.

R: a) % moli: 16,(6)% din fiecare componentă; % greut.: 8,62% CH_2O; 12,644% C_2H_4O; 16,666% C_3H_6O; 16,666% C_3H_6O; 20,7% C_4H_8O; 24,704% $C_5H_{10}O$; b) % moli: 98,77% H_2O; 0,57% Na_2SO_4; 0,09% $CuSO_4$; 0,57% Cu $(OH)_2$: % greut.: 92,15% H_2O; 4,2% Na_2SO_4; 0,8% $CuSO_4$; 2,85% $Cu(OH)_2$; c) % moli: 0,9% $CuSO_4$; 5,4% Na_2SO_4; 94,54% H_2O; 2,7% Cu_2O; 0,9% HCOOH; 0,9% $C_2H_4O_2$; 0,9% $C_3H_6O_2$; 0,9% C_3H_6O; 0,9% C_4H_8O; 1% $C_5H_{10}O$; % greut.: 0,77% $CuSO_4$; 4,11% Na_2SO_4; 91,2% H_2O; 0,2% Cu_2O; 0,22% HCOOH; 0,3% $C_2H_4O_2$; 0,35% $C_3H_6O_2$; 0,28% C_3H_6O; 0,34% C_4H_8O; 2,23% $C_5H_{10}O$.

85. Se dizolvă 20 g iod molecular (pur) în 40 g oleum cu 20% SO_3 liber. 50% din apa rezultată din reacţie se combină cu SO_3-ul din oleum. Amestecul gazos (A) obţinut se trece peste un catalizator (*C*) la temperatura (*T*), în final, rezultînd în urma absorbţiei *b* g soluţie acidă de concentraţie 2 molal şi *pH p*. Se cere: a) randamentul dizolvării iodului în oleum; b) care sînt valorile atribuite lui *C*, *T*, *b* şi *p*; c) volumul şi compoziţia amestecului A; d) ce culoare are soluţia de iod în oleum?

Notă: α_{mediu}=0,25 şi ρ_{sol}=1,1 g/cm³.

R: a) 84,7%; b) *C*=V_2O_5; *t*=400—500°C; *b*=19,914; *p*=0,036; c) 1,867 l; 19,985% (vol.) O_2; 80,015% (vol.) SO_2; d) albastru-violet.

86. Prin concentrarea şi în final evaporarea la sec a soluţiei obţinute de la electroliza fără diafragmă a KCl (soluţie), se obţine un amestec solid de hipoclorit şi clorat de potasiu. Acesta, la calcinare, dă un singur produs oxigenat în cantitate de 4,5 g, procentul de K în amestecul final fiind 41,752%. Se cere: a) care este masa şi compoziţia (% greut. şi % moli) amestecurilor iniţial şi final; b) hidrogenul rezultat la electroliză se introduce într-o incintă închisă, la temperatura de 0°C şi presiunea de *p* mm col Hg. Se încălzeşte incinta la 3 000°C obţinîndu-se pentru hidrogen masa moleculară aparentă la presiunea de 1 atm, 1,739. Care sînt valorile lui *p*, α (gradul de disociere), p_1 şi p_2 (presiunile parţiale ale componentelor la echilibru) şi K_p?

R: a) am. iniţial: 10,275 g; % greut.: 88,078% KClO; 11,922% $KClO_3$; % moli: 90,909% KClO; 9,091% $KClO_3$; am. final: 10,275 g; % greut.: 43,796% $KClO_4$; 56,204% KCl; % moli: 29,545% $KClO_4$; 70,455% KCl; b) *p*=55,123 mm Hg; α=0,15; p_1=0,739 atm; p_2=0,261 atm; K_p=92,0716·10⁻³ atm.

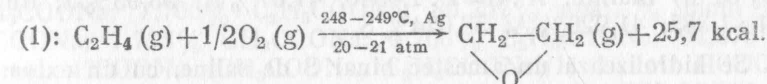
87. A g amestec echimolar de două alchene (termeni consecutivi în seria omoloagă) se tratează cu *x* g diboran rezultînd *b* g amestec, reacţia fiind totală. 0,5 *b* g amestec se tratează (I) cu apă oxigenată în soluţie bazică rezultînd 281,4 g alcooli; restul (*b*/2 g amestec) se tratează (II) cu un acid mineral diluat, rezultînd 86,8 g acid. Să se afle: a) formulele alchenelor, ştiind că alchena cu (*n*+1) atomi de carbon în moleculă dă prin adiţia HBr (în prezenţa sau absenţa peroxizilor) aceeaşi bromură;

b) ce valori corespund lui: *a*, *x* şi *b*? Scrieţi ecuaţiile transformărilor I şi II.

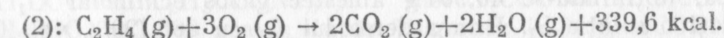
R: *a*) $CH_3—CH=CH_2$; $H_3C—HC=CH—CH_3$; b) *a*=411,6 g; *b*=450,8 g; *x*=39,2 g.

88. Pentru obţinerea oxidului de etilenă conform licenţei firmei americane Scientific Design prin procedeul Halcon, la C. P. Piteşti, se foloseşte ca inhibitor de reacţie dicloretanul.

a) Explicaţi cu ajutorul datelor termochimice, de ce a fost necesară folosirea dicloretanului (D.C.E.) ca inhibitor. Se dau reacţiile:



$$(1): C_2H_4\,(g)+1/2O_2\,(g) \xrightarrow[20-21\ atm]{248-249°C,\ Ag} CH_2—CH_2\,(g)+25{,}7\ kcal.$$
(cu O punte între cei doi C)



$$(2): C_2H_4\,(g)+3O_2\,(g) \rightarrow 2CO_2\,(g)+2H_2O\,(g)+339{,}6\ kcal.$$

b) Dacă gazul introdus în reactor în vederea obţinerii oxidului de etilenă conţine: 18% etenă, 7% O_2, 15% CO_2 restul azot, şi randamentul reacţiei (1) este 80% — singura reacţie secundară fiind reacţia

(2) — să se calculeze cantitatea (l) de oxid de etilenă care se obține din 100 l gaz și compoziția procentuală volumică după formarea acestuia.

c) Calculați conversiile în oxid de etilenă și în CO_2.

R: b) 11,2 l $(CH_2)_2O$; 11,864% $(CH_2)_2O$; 16,878% CO_2; 6,709% C_2H_4; 0,989% H_2O; 63,560% N_2; c) $x_{(CH_2)_2O}=0{,}622$; $x_{CO_2}=1$.

89. Gazele provenite de la cracarea la metan cu randament a%, a unui amestec echimolar de a grame pentani izomeri, conțin 23,753% (vol.) metan. Să se afle valoarea numerică a lui a.

R: $a=0{,}376$.

90. Se clorurează substitutiv la 300°C, 2,5-dimetilhexanul în scopul obținerii 3-clor-2,5-dimetilhexanului. După clorurare, se obțin 250 kg masă de reacție ce conține 4% hidrocarbură. Considerînd că în urma clorurării se obțin numai monocloralcani iar vitezele de substituție ale atomilor de hidrogen în fază de vapori (la 300°C) descresc în ordinea: terțiar>secundar>primar în raportul 4,43 : 3,25 : 1,00, determinați: a) compoziția (% greutate) masei de reacție; b) randamentul în produs și conversia utilă.

R: a) 34,022% clorură I; 36,855% clorură II; 25,123% clorură III; 4% hidrocarbură; b) $\eta=38{,}39\%$; $x_u=0{,}364$.

91. Un amestec echimolar de alaun (A) și sulfat (S) ce conțin același metal trivalent (Me) are în stare solidă culoarea violet, iar prin dizolvare în apă și încălzire, rezultă o soluție (V) de culoare verde. Sulfatul (S) conținut în amestec prin precipitare cu soluție de Ba^{2+} dă 174,75 g precipitat. Știind că prin încălzire, conținutul oxigenului din amestec scade cu x% (deshidratarea fiind totală), masa moleculară a lui A scăzînd la $280+5\cdot x$%, se cere: a) Me, A, S, x; b) de ce soluția V are culoarea verde? c) cu cît scade masa amestecului în urma încălzirii (în % și g) și care este compoziția (%) amestecului echimolar pe elemente înainte și după încălzire; d) raportul masic A : S și compoziția (%) în amestec înainte și după încălzire.

R: a) Me=Cr; A=$KCr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$; S=$Cr_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$; $x=$ $=60$; c) 44,444%; 135 g; înainte: 3,21% K; 12,837% Cr; 13,169% S; 4,94% H; 65,844% O; după: 5,777% K; 23,111% Cr; 23,704% S; 47,408% O; d) înainte: A : S=1 : 1,4348; 41,07% A; 58,93% S; după: A : S=1 : 1,385; 41,926% A; 58,074% S.

92. Se hidrolizează un amestec binar S de saline, cu un exces de 6,833% apă, obținîndu-se 40,904 g amestec gazos echimolar G_1 cu $\rho=1{,}25$ g/l și o soluție S_1. Prin arderea lui G_1 cu aer (20% vol. O_2) în exces de 10%, într-o incintă de volum 43,67 l, rezultă la 600°C și 1 atm amestecul gazos G_2. Din S_1, prin filtrare se separă filtrul F_1 care după calcinare la randament de 80%, trece într-un amestec solid F_2.

Determinați: a) care sînt formulele chimice ale componentelor amestecului G_1; b) masele și compozițiile (% greut. și % moli) amestecurilor: S, S_1, G_1, G_2 (înainte și după răcire la 20°C), F_1 și F_2; c) volumul și densitatea lui G_2 înainte și după răcire; d) variația volumului și densității lui G_2 (adus în prealabil în c.n.) la trecerea succesivă prin soluții de NaOH (I) și pirogalol (II). Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

R: a) Al_4C_3; Mg_2C_3; CH_4; $CH_3—C\equiv CH$; b) S: 96,4128 g; % greut.: 36,364% Al_4C_3; 63,636% Mg_2C_3; % moli: 25% Al_4C_3; 75% Mg_2C_3; S_1: 167,8748 g; % greut.: 45,249% $Al(OH)_3$; 50,470% $Mg(OH)_2$; 4,281% H_2O; % moli: 34,3649% $Al(OH)_3$; 51,5455% $Mg(OH)_2$; 14,0896% H_2O; G_1: 40,904 g; % greut.: 28,57% CH_4; 71,43% C_3H_4; % moli: 50% CH_4; 50% C_3H_4; G_2: înainte: 735,3767 g; % greut.: 17,489% CO_2; 7,1544% H_2O; 1,9075% O_2; 73,4491% N_2; % moli: 11,429% CO_2; 11,429% H_2O; 1,714% O_2; 75,428% N_2; după: 682,4874 g; % greut.: 18,835% CO_2; 2,055% O_2; 79,11% N_2; % moli: 12,903% CO_2; 1,936% O_2; 85,161% N_2; F_1: 160,688 g; % greut: 52,727% $Mg(OH)_2$; 47,273% $Al(OH)_3$; % moli: 60% $Mg(OH)_2$; 40% $Al(OH)_3$; F_2: 113,9424 g; % greut.: 41,0256% MgO; 30,7692% Al_2O_3; 14,8718% $Mg(OH)_2$; 13,3333% $Al(OH)_3$; % moli: 30,769% MgO; 10,255% Al_2O_3; 7,694% $Mg(OH)_2$; 51,282% $Al(OH)_3$; c) 43,67 l; înainte: $\rho_1'=0{,}4017$ g/l; după: $\rho_2'=1{,}2546$ g/l; d) $\Delta V_I=65{,}444$ l; $\Delta\rho_I=0{,}0916$ g/l; $\Delta V_{II}=9{,}1866$ l; $\Delta\rho_{II}=0{,}004$ g/l.

93. Un amestec solid ce conține cîte un mol din primii n termeni ($n\geqslant 3$), ai seriei sărurilor de Na ale acizilor monocarboxilici saturați, se dizolvă într-un litru de apă și soluția se supune electrolizei consumîndu-se 257333,(3) C la un randament de 90%. Știind că volumul (în c.n.) gazelor obținute în urma electrolizei este de 107,52 l, se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor care au avut loc la electrozi și ecuația generală de electroliză a termenului n al seriei; b) valoarea lui n și concentrația procentuală, procentuală molară, valară, molară și molală a soluției de săruri înainte și după electroliză ($\rho_{sol.\ inițială}=1{,}25$ g/cm³ și $\rho_{sol.\ finală}=1{,}15$ g/cm³); c) care a fost randamentul electrolizei și compoziția (% greutate) amestecului solid de săruri înainte de dizolvare.

R: b) $n=3$; înainte: % greut.: 5,457% HCOONa; 6,581% CH_3COONa; 7,705% C_2H_5COONa; 80,257% apă; % moli: 1,708% HCOONa; 1,708% CH_3COONa; 1,708% C_2H_5COONa; 94,876% apă; 1 mol. HCOONa (CH_3COONa, C_2H_5COONa)/1; 1 val. HCOONa (CH_3COONa, C_2H_5COONa)/1, 1 mol HCOONa (CH_3COONa, C_2H_5COONa)/1 000 g apă; după: % greut.: 1,234% HCOONa; 1,488% CH_3COONa; 1,742% C_2H_5COONa; 8,711% NaOH; 86,824% H_2O; % moli: % HCOONa=% CH_3COONa=% C_2H_5COONa=0,356%; 4,274% NaOH; 94,658% H_2O; 0,209 moli (vali) HCOONa (CH_3COONa,

C_2H_5COONa)/1; 2,505 moli NaOH/1; 0,209 moli HCOONa (CH_3COONa, C_2H_5COONa)/1 000 g apă; 2,5084 moli NaOH/1 000 g apă; c) η=80%; 27,642% HCOONa; 33,333% CH_3COONa 39,025% C_2H_5COONa.

94. Amestecul gazos rezultat în urma pirolizei CH_4 la C_2H_2 conține trei componenți (A, B și C) în procente de volum: 20% B și 73,333% C. Se cere: a) identificați compușii A, B și C și determinați densitatea și densitatea relativă față de aer a fiecăruia (în parte) și a amestecului lor ternar (aerul conține: 20% vol. O_2 și 80% vol. N_2); b) care sînt conversiile și randamentele în produsele rezultate din reacția de piroliză a CH_4; c) care este compoziția (% vol. și % greut.) și densitatea față de cel mai greu component, a amestecului binar obținut prin separarea metanului din amestecul gazos ternar rezultat la piroliză.

R: a) A=CH_4; B=C_2H_2; C=H_2; ρ_{CH_4}=0,7143 g/l; $\rho_{C_2H_2}$=1,1607 g/l; ρ_{H_2}=0,0893 g/l; $d^{CH_4}_{aer}$=0,555; $d^{C_2H_2}_{aer}$=0,9027; $d^{H_2}_{aer}$=0,0694; $\rho_{am.}$=0,3452 g/l; d^{am}_{aer}=0,2685; b) $x_{C_2H_2}$=0,75; x_C=0,125; $\eta_{C_2H_2}$=86,956%; η_C=14,286%; c) % vol.: 21,428% C_2H_2; 78,572% H_2; % greut.: 77,996% C_2H_2; 22,004% H_2; $d^{am.\ binar}_{C_2H_2}$=0,2747.

95. În urma electrodimerizării acrilonitrilului, se obține un amestec care conține produșii rezultați: cel principal P și cel secundar S, în raport echimolar. Știind că x g amestec conține 1 mol P și că numai 75% din acrilonitril s-a transformat, să se afle: a) formulele compușilor P și S și să se scrie ecuațiile reacțiilor care au avut loc la catod specificînd și mecanismele acestora. Ce condiții ar fi trebuit îndeplinite pentru a se obține numai produsul P? b) valoarea lui x și compoziția (% moli și % greutate) amestecului; c) ce cantitate de acrilonitril a fost electrodimerizat pentru a rezulta x g amestec.

R: a) P: NC—$(CH_2)_4$—CN; S: CH_3—CH_2—CN; b) x=216 g; % moli: 33,333% S; 33,333% P; 33,334% ACN; % greut.: 25,463% S; 50% P; 24,537% ACN; c) 212 g ACN.

96. Un amestec echimolecular de două hidrocarburi de formule C_xH_a și C_yH_b, se oxidează cu 1,133 kg perhidrol. Care este compoziția (% greutate) amestecului, știind că hidrocarburile sînt doi termeni, K și 2K într-o serie omoloagă.

R: 33,333% C_xH_a; 66,667% C_yH_b.

97. Trei hidrocarburi (dintre care una saturată) conțin în moleculă x, y și respectiv z atomi de carbon. Amestecul echimolar al acestora consumă pentru saturarea completă, același volum de hidrogen necesar și în reducerea electrolitică a unei cantități de 11 g polinitroderivat aromatic. Pentru reducerea electrolitică se consumă 26 805,555 C

la un randament de curent de 90%, randamentul în nitroderivat fiind 31,818%. Știind că x, y și z verifică relația

$$x^2+2y^2+z^2+4<2x+2yz+4y$$

să se determine: a) ce condiție trebuie să punem pentru ca într-adevăr x, y și z să verifice relația de mai sus? b) care sînt formulele hidrocarburilor și care este nitroderivatul; c) care este masa amestecului de hidrocarburi și cît (%) reprezintă aceasta din masa moleculară relativă a amestecului?

R: a) $x, y, z \in Z^*$; b) CH_4; C_2H_4; C_2H_2; $C_6H_4(NO_2)_2$; c) 8,96 g; 38,4%.

98. În urma arderii a 6,4 g hidrocarbură aromatică polinucleară A fără catenă laterală, rezultă un amestec gazos B, care este barbotat într-o soluție de NaOH. Masa acesteia crește cu 12,8%. Amestecul gazos rămas C își scade volumul cu 2,688 l la trecerea printr-o soluție alcalină de pirogalol, obținîndu-se un compus D în soluție și 64,512 l dintr-un singur gaz E. Se cere: a) ce formule au substanțele A, D și E? b) masa soluției de NaOH; c) compozițiile (% moli și % greutate), densitățile și densitățile față de aer (care conține 20% vol. O_2 și 80% vol. N_2) ale amestecurilor gazoase: B, C și B+C.

R: a) A = $C_{10}H_8$; D = hexahidroxidifenil; E = N_2; b) 200 g sol. NaOH; c) B: % moli: 13,513% CO_2; 5,405% H_2O; 3,243% O_2; 77,838% N_2; % greut.: 19,985% CO_2; 3,270% H_2O; 3,488% O_2; 73,256% N_2; C: % moli: 96% N_2; 4% O_2; % greut: 95,454% N_2; 4,545% O_2; B+C: % moli: 7,463% CO_2; 2,985% H_2O; 3,582% O_2; 85,97% N_2; % greut.: 11,307% CO_2; 1,850% H_2O; 3,947% O_2; 82,895% N_2; ρ_B=1,328 g/l; ρ_C=1,257 g/l; ρ_{B+C}=1,296 g/l; d^B_{aer}=1,033; d^C_{aer}=0,977; d^{B+C}_{aer}=1,008.

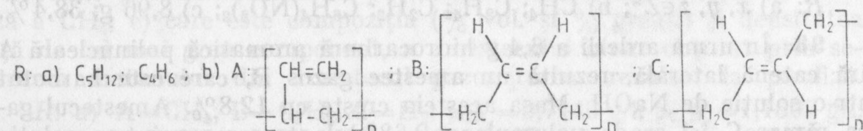
99. Amestecul echimolar gazos, format dintr-un alcan, o alchenă și o alchină, cu același număr de atomi de hidrogen în moleculă, are densitatea 1,8 g/l. Se cere: a) determinați prin calcul (în două moduri) formulele hidrocarburilor; b) compoziția (% greut.) amestecului; c) cu cît % crește masa amestecului gazos în urma hidrogenării pînă la „saturare" completă, știind că, în acest scop, s-a introdus un exces de 10% hidrogen față de cantitatea stoichiometric necesară. Care este compoziția (% greut.) amestecului „saturat"?

R: a) C_2H_6; C_3H_6; C_4H_6; b) 23,809% C_2H_6; 33,333% C_3H_6; 42,857% C_4H_6; c) Δ=5,238%; 22,625% C_2H_6; 33,182% C_3H_8; 43,741% C_4H_{10}; 0,452% H_2.

100. Amestecul unui alcan C_nH_{2n+2} cu o alchenă — cu $(n-1)$ atomi de carbon în moleculă — este un gaz cu densitatea 2,2476 g/l la 20°C și 1,9126 g/l la 100°C. Știind că diferența între masele moleculare ale celor doi compuși este $4n-2$, se cere: a) determinați prin calcul for-

mulele moleculare ale celor doi compuşi şi indicaţi izomerii acestora; b) prin polimerizarea unuia din cei doi compuşi se formează produşi macromoleculari numiţi cauciucuri, de formule A, B şi C. Scrieţi formulele compuşilor notaţi prin litere şi specificaţi proprietatea pe care structura o conferă acestora; c) determinaţi compoziţia (% moli şi % greut.) amestecului iniţial şi după ardere (cu cantitatea stoichiometrică de aer cu 20% vol. O_2) la cele două temperaturi la care s-au măsurat densităţile.

Notă: volumul lichidului se consideră neglijabil.



c) la 20°C am. iniţial conţine 100% (greut. sau moli) C_4H_6; am. după ardere conţine: % moli: 15,385% CO_2; 84,615% N_2; % greut.: 22,222% CO_2; 77,778% N_2; la 100°C: am. iniţial conţine: % moli: 25% C_5H_{12}; 75% C_4H_6; % greut.: 30,769% C_5H_{12}; 69,231% C_4H_6; am. după ardere conţine: % moli: 13,077% CO_2; 11,538% H_2O; 75,385% N_2; % greut.: 19,883% CO_2; 7,177% H_2O; 72,94% N_2.

101. Se oxidează la acizii corespunzători, rezultînd ca produs secundar numai apă, un amestec ce conţine cîte un mol din primii n termeni ai fiecăreia din seriile: hidrocarburi benzenice, naftalinice, acene şi fene, toate cu catenă laterală hidrocarbonată saturată. După reacţie se obţine un produs anhidru, masa amestecului crescînd cu 95,478%. Se cere: a) masa amestecului iniţial şi final; b) cantitatea de aer (cu 21% vol. O_2) în exces de 21% faţă de cantitatea stoichiometrică necesară la oxidare; c) ce deosebire există între acene şi fene?

Notă: la acene şi fene se consideră $k=n+2$, unde k este numărul de cicluri.

R: a) $m_{am.\ iniţial}=4{,}65$ kg; $m_{am.\ final}=9{,}09$ kg; b) 4 985,2 g aer.

102. Amestecuri echimolare ale primilor n termeni din fiecare serie de hidrocarburi benzenice cu catenă hidrocarbonată alcanică, alchenică şi alchinică, se unesc pentru a obţine $6n$ moli amestec A. Pentru reducerea (numai în catenă) totală, A consumă $8n$ moli H_2, numărul întreg de moli de hidrogen necesari pentru hidrogenarea amestecurilor echimolare crescînd cu nesaturarea catenei hidrocarbonate, iar prin ardere cu aer (care conţine 21% vol. O_2) în exces de 20% faţă de cantitatea stoichiometric necesară, se obţin gaze de ardere, randamentul reacţiei fiind ideal. Se cere: a) volumul şi compoziţia (% vol). gazelor de ardere, la 600°C şi în condiţii normale; b) cantitatea de apă

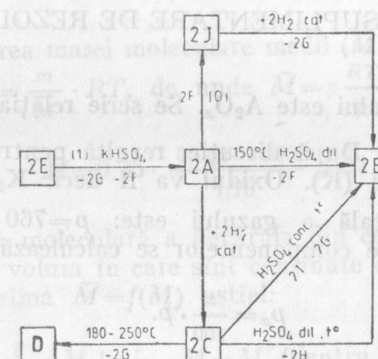
de brom (cu 2% Br_2) necesară în reacţia totală a lui A; c) particularizaţi a) şi b) pentru $n=5$.

R: b) $64n$ kg apă de brom; c) 59,532 m^3 (c.n.); % vol.: 2,849% O_2; 64,316% N_2; 32,835% CO_2; 201,615 m^3 (la 600°C); % vol.: 2,682% O_2; 60,546% N_2; 30,910% CO_2; 5,862% H_2O; 320 kg apă de brom.

103. Se ard cu aer (care conţine 20% vol. O_2) în exces de 11,(1)% faţă de cantitatea stoichiometric necesară, amestecuri echimolare ale primilor n termeni din seriile: alcani, alchene şi alchine.

Randamentul în hidrocarburi fiind η, să se calculeze variaţiile volumului (în c.n.) şi compoziţiei procentuale molare a gazelor de ardere, de la o serie la alta. Concluzii: (se consideră $n>4$). Particularizare: $n=5$, $\eta=95\%$.

104. Se dă schema:



Ştiind că A este un cetoacid cu 3 atomi de carbon în moleculă, se cere: a) să se identifice substanţele A-J şi să se reconstituie schema; b) să se scrie fazele intermediare ale procesului (1); c) să se scrie izomerii optici ai substanţelor A şi E şi să se arate utilizările lor în practică.

R: a) A=acid piruvic; B=acetaldehidă; C=acid lactic; D=3,5-dimetil-1,4-dioxandiona(2,5); E=acid tartric; F=CO_2; G=H_2O; H=acid formic; I=CO; J=acid acetic.

105. I. Printr-o cicloadiţie [2+2] se obţine 1,2,3,4-tetrabromciclobutan, care este folosit pentru obţinerea (în două etape) a tetramerului etinei.

II. Pentru obţinerea aceluiaşi produs, se foloseşte ca materie primă, produsul diclorurat rezultat din clorurarea „alilică" a ciclobutenei, reacţia făcîndu-se tot în două etape, randamentul în produs (tetramer) fiind acelaşi.

Intermediarii obţinuţi în cele două reacţii de preparare a tetramerului etinei sînt izomerii *-sin* şi *-anti* ai aceleiaşi diene. Dacă aceştia — în scopul stabilirii structurii — s-ar trata cu ozon, ce acizi ar rezulta? Se cere: a) răspundeţi la întrebarea de mai sus şi scrieţi ecuaţiile reacţiilor care au loc în cele două metode de preparare; b) cum se poate obţine intermediarul din prima reacţie de preparare (izomerul *-sin* al dienei) din materia primă folosită la a doua reacţie de preparare; c) se poate face hidroclorurarea (sau hidroiodurarea) ciclobutenei în prezenţă de peroxizi pentru a prepara compusul de adiţie corespunzător? d) prin tratarea materiei prime folosite la reacţia a doua, cu enneacarbonil de fier $Fe_2(CO)_9$ se obţine un complex stabil al ciclobutadienei. Ce proprietate tipică, foarte interesantă, are acest complex?

5.2. INDICAŢII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE

1. Formula oxidului este A_2O_x. Se scrie relaţia: $\frac{2a+16x}{2x}=47{,}333$ de unde: $a=39{,}333x$. După discuţie, rezultă pentru $x=1$, $a=39$ care corespunde potasiului (K). Oxidul va fi deci: K_2O.

2. Presiunea totală a gazului este: $p=760-17{,}5=742{,}5$ torr. Presiunile parţiale ale componentelor se calculează cu relaţia:

$$p_x=\frac{x}{100}\cdot p.$$

Rezultă: $p_{N_2}=0{,}78\cdot 742{,}5=579{,}15$ torr;

$$p_{O_2}=0{,}21\cdot 742{,}5=155{,}925 \text{ torr};$$

$$p_{Ar}=0{,}01\cdot 742{,}5=0{,}074 \text{ torr}.$$

Cantităţile de gaze absorbite se calculează cu relaţia:

$$V=\frac{a\cdot v\cdot p_x}{760}$$

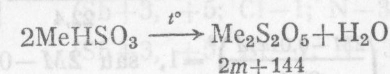
Rezultă: $V_{N_2}=\frac{0{,}015\cdot 100\cdot 579{,}15}{760}=1{,}143$ ml;

$$V_{O_2}=0{,}573 \text{ ml}; \quad V_{Ar}=0{,}019 \text{ ml}$$

iar compoziţia amestecului gazos de volum $V_{N_2}+V_{O_2}+V_{Ar}=1{,}735$ ml, va fi: % $N_2=(1{,}143/1{,}735)\cdot 100=65{,}86\,\%$; $33{,}01\,\%$ O_2 şi $1{,}13\,\%$ Ar.

Datorită solubilităţii diferite a gazelor componente, aerul dizolvat în apă conţine mai mult oxigen decît aerul atmosferic (33,01 % faţă de 21 %), ceea ce are mare importanţă pentru vieţuitoarele acvatice.

3. Ecuaţia reacţiei de descompunere a sulfitului acid este:



$$2MeHSO_3 \xrightarrow{t^\circ} \underset{2m+144}{Me_2S_2O_5}+H_2O$$

Se scrie egalitatea: $\frac{36{,}03}{100}=\frac{80}{2m+144}$ de unde $m=39$ corespunzătoare K.

4. Formula oxidului este: Me_2O_3 iar $M_{Me_2O_3}=2m+48$.

Se poate scrie relaţia: $\frac{26{,}47}{100}\,(2m+48)=m$, de unde $m=27$ corespunzătoare Al.

5. Pentru aflarea masei moleculare medii ($\bar{M}$) a amestecului ternar folosim legea: $pV=\frac{m}{\bar{M}}\cdot RT$, de unde $\bar{M}=\rho\frac{RT}{p}$ sau:

$$\bar{M}=0{,}75\cdot\frac{0{,}082\cdot 1\,273}{1{,}78}\cong 44.$$

Dacă M este masa moleculară a fiecăruia din cele trei gaze, x, y şi z fiind procentele de volum în care sînt conţinute cele trei gaze în amestec, se poate exprima $\bar{M}=f(M)$ astfel:

$$\bar{M}=\frac{x}{100}\cdot M+\frac{y}{100}\cdot M+\frac{z}{100}\cdot M=M \text{ (pentru că } x+y+z=100).$$

Deci: $\bar{M}=M=44$. Trei gaze cu masa moleculară 44 pot fi: CO_2, N_2O şi C_3H_8.

6. a) A =gazul de masă moleculară M

B =gazul de masă moleculară $2M$

$x\%$ =procentul molar de gaz A în amestec.

$$1 \text{ l amestec conţine}\begin{cases}0{,}01x \text{ l A sau } \frac{0{,}01x}{22{,}4}\cdot M \text{ g A}\\[2mm] 1-0{,}01x \text{ l B sau } \frac{1-0{,}01x}{22{,}4}\cdot 2M \text{ g B}\end{cases}$$

$$\text{Masă amestec}=\frac{2M-0{,}01xM}{22{,}4} \text{ g}$$

Considerăm următoarele:

$$\frac{2M-0{,}01xM}{22{,}4}\ \text{g amestec} \cdots\cdots\cdots 1\ \text{l}$$

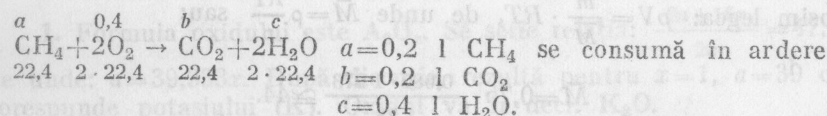
$$1\ \text{g} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \frac{2M-0{,}01xM}{22{,}4}\ \text{l amestec}$$

rezultă relația: $\left(\frac{2M-0{,}01xM}{22{,}4}\right)^2=1$, sau $2M-0{,}01xM=22{,}4$ (1)

Discuție: dacă $x=100$, $M=22{,}4$; deci: $M<22{,}4$ și $2M<44{,}8$. Pentru gazul A cu $M<22{,}4$ sînt posibile formulele: H_2, CH_4, H_2O etc., iar pentru gazul B: CO, CO_2, O_2, N_2, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_4, C_3H_6 etc. Un caz posibil problemei (cînd A are masa M iar B are masa $2M$) este: $A=CH_4$ ($M_A=16$) și $B=O_2$ ($M_B=2M_A=32$).

b) Introducem $M=16$ în relația (1) de la pct. a) și aflăm $x=60$.

c) CH_4 este în exces. Se va lucra cu O_2. Ecuația reacției de ardere este:



$$\overset{a}{\underset{22,4}{CH_4}}+\overset{0,4}{\underset{2\cdot 22,4}{2O_2}} \rightarrow \overset{b}{\underset{22,4}{CO_2}}+\underset{2\cdot 22,4}{2H_2O}\qquad \begin{aligned} a&=0{,}2\ \text{l}\ CH_4\ \text{se consumă în ardere}\\ b&=0{,}2\ \text{l}\ CO_2\\ c&=0{,}4\ \text{l}\ H_2O.\end{aligned}$$

Înainte de răcire, amestecul va conține: 0,2 l CO_2+0,4 l CH_4+ +0,4 H_2O=1 l gaze.

Se află compoziția (% vol. și % greut.) acestui amestec, analog aplicațiilor de la cap. 2.2. După răcire, va condensa apa și amestecul va conține doar CO_2 și CH_4.

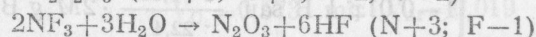
Înainte de răcire, densitatea va fi:

$$\rho_1=\frac{\overline{M_1}}{V_1}=\frac{0{,}2\cdot 44+0{,}4\cdot 18+0{,}4\cdot 16}{22{,}4\cdot\frac{513}{273}}=\frac{22{,}4}{42{,}0923}=0{,}5322\ \text{g/l.}$$

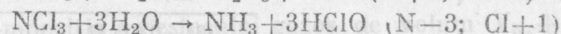
După răcire (la 20°C), densitatea va fi:

$$\rho_2=\frac{\overline{M_2}}{V_2}=\frac{0{,}(3)\cdot 44+0{,}(6)\cdot 16}{22{,}4\frac{293}{273}}=\frac{25{,}(3)}{24{,}041}=1{,}0537\ \text{g/l.}$$

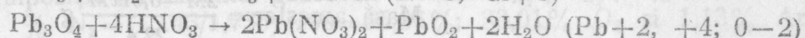
7. $Na_2S_2O_3$ (Na+1; S+6, −2; 0−2)



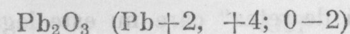
$2NF_3+3H_2O \rightarrow N_2O_3+6HF$ (N+3; F−1)



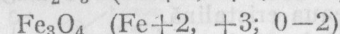
$NCl_3+3H_2O \rightarrow NH_3+3HClO$ (N+3; Cl+1)



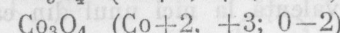
$Pb_3O_4+4HNO_3 \rightarrow 2Pb(NO_3)_2+PbO_2+2H_2O$ (Pb+2, +4; 0−2)



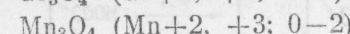
Pb_2O_3 (Pb+2, +4; 0−2)



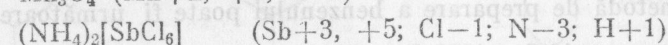
Fe_3O_4 (Fe+2, +3; 0−2)



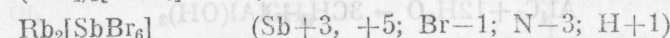
Co_3O_4 (Co+2, +3; 0−2)



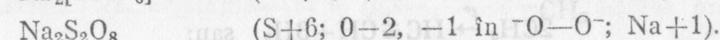
Mn_3O_4 (Mn+2, +3; 0−2)



$(NH_4)_2[SbCl_6]$ (Sb+3, +5; Cl−1; N−3; H+1)



$Rb_2[SbBr_6]$ (Sb+3, +5; Br−1; N−3; H+1)



$Na_2S_2O_8$ (S+6; 0 2, −1 în $^-O-O^-$; Na+1).

8. a) amină=derivat al amoniacului în care atomii de hidrogen sînt înlocuiți prin radicali organici;
ammină=compus în care amoniacul este parte integrantă a constituției unei combinații complexe.

Nu se poate pune deci relația de echivalență în cazul a).

b) nitruri=derivate ale amoniacului în care cei trei atomi de hidrogen din molecula acestuia sînt înlocuiți cu metale;
azotați=săruri ale acidului azotic.

În cazul b) nu se poate pune relația de echivalență între cuvinte.

c) salină=locul de unde se extrage sarea.
salină=combinațiile hidrogenului și carbonului cu metale.

Deci, primul spațiu (...) îl vom completa cu cuvintele: „combinațiile hidrogenului cu metale sau mai exact hidruri ionice" iar al doilea spațiu îl vom completa cu „combinațiile carbonului cu metale" sau mai exact „carburi ionice". În cazul c) se va pune relația de echivalență între cuvinte.

d) amide=compuși organici;
amide=derivate ale amoniacului în care este înlocuit numai un atom de hidrogen cu metale;
imide=derivate ale amoniacului în care sînt înlocuiți doi atomi de hidrogen cu metale.

În cazul d) nu se poate pune relația de echivalență între cuvinte.

e) amonal=amestec de $(NH_4)_2CO_3$, Al și C.
carbonat de amoniu=$(NH_4)_2CO_3$

În cazul e) nu se pune relația de echivalență între cuvinte.

f) amoniacați=combinații în care NH_3 este adiționat la o sare.

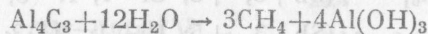
g) ion nitrozil=ion nitrozoniu;

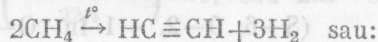
h) acid Glover=acid de turn=acid sulfuric și nu acid azotic.

i) În $CuSO_4\cdot 5H_2O$ se găsesc 4 molecule de apă legate de ionul Cu^{2+} prin legături coordinative (apă cationică) iar a cincea moleculă este legată de ionul SO_4^{2-} prin legături de hidrogen (apă anionică).

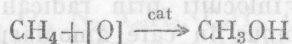
Spațiul liber se va completa cu „apă de rețea“ care nu este legată de anioni sau cationi ci se găsește în rețeaua cristalină.
(Nu se va pune deci relația de echivalență la nici unul din cazurile pct. i)

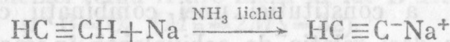
9. O metodă de preparare a benzenului poate fi următoarea:



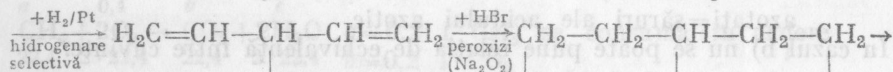


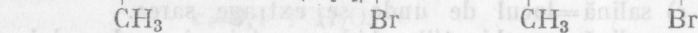


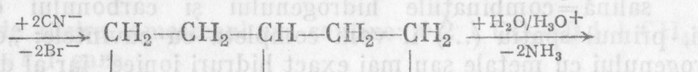


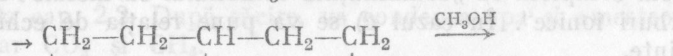


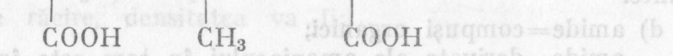


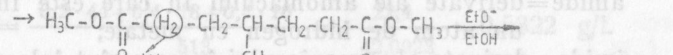


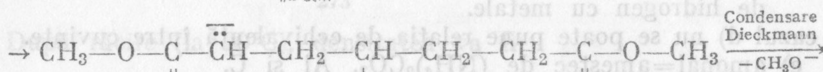


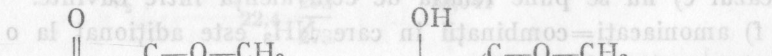






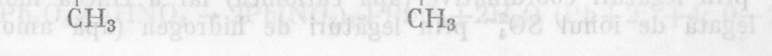


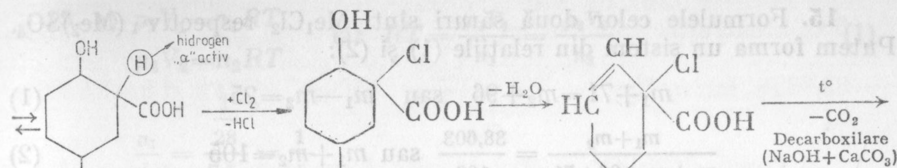


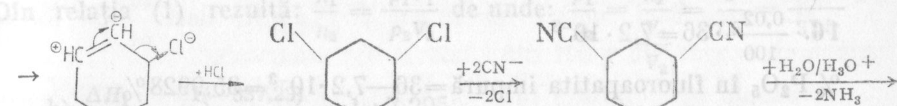


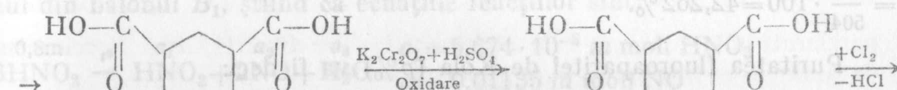


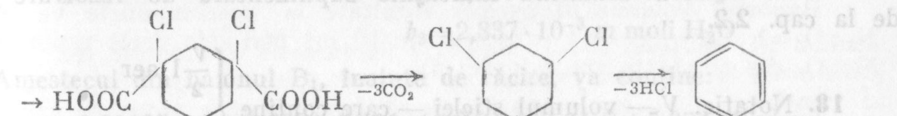




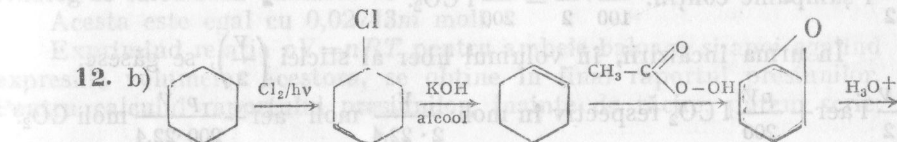








12. b)



→ trans. 1, 2-ciclohexandiol

14. Se exprimă egalitatea maselor celor două săruri, cu ajutorul expresiei:

$$40+x+xM_x+4x\cdot16=40+x(M_x+1)+16(x+3) \quad \text{de unde: } x=1.$$

Sărurile vor fi: $CaHPO_4$ și $CaSO_4$.

15. Formulele celor două săruri sînt: Me_1Cl_2 respectiv $(Me_2)SO_4$. Putem forma un sistem din relațiile (1) și (2):

$$m_1+71=m_2+96 \quad \text{sau} \quad m_1-m_2=25 \qquad (1)$$

$$\frac{m_1+m_2}{m_1+m_2+96+71}=\frac{38{,}603}{100} \quad \text{sau} \quad m_1+m_2=105 \qquad (2)$$

Acesta are soluția: $m_1=65(Me_1=Zn)$ și $m_2=40(Me_2=Ca)$. Formulele sărurilor sînt deci: $ZnCl_2$, respectiv $CaSO_4$.

16. $\frac{0{,}02}{100}\cdot 36=7{,}2\cdot 10^{-3}$

% P_2O_5 în fluoroapatita impură$=36-7{,}2\cdot10^{-3}=35{,}9928$%

% P_2O_5 în fluoroapatita de puritate $100\%=\frac{1{,}5\cdot M_{P_2O_5}}{M_{Ca_5(PO_4)_3F}}\cdot 100=$

$=\frac{213}{504}\cdot 100=42{,}262\%$.

Puritatea fluoroapatitei de Kola (p%) va fi deci:

$$p\%=\frac{35{,}9928}{42{,}262}\cdot 100=85{,}166\%.$$

17. Se rezolvă urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare de la cap. 2.2.

18. Notație: V — volumul sticlei — care conține $\begin{cases}\frac{V}{2}\text{l aer}\\ \frac{V}{2}\text{l șampanie}\end{cases}$

$\frac{V}{2}$l șampanie conțin: $\frac{p}{100}\cdot\frac{V}{2}=\frac{pV}{200}$l CO_2.

În urma încălzirii, în volumul liber al sticlei $\left(\frac{V}{2}\right)$, se găsesc: $\frac{V}{2}$l aer$+\frac{pV}{200}$l CO_2 respectiv în moli: $\frac{V}{2\cdot 22{,}4}$ moli aer$+\frac{p\cdot V}{200\cdot 22{,}4}$ moli CO_2.

Se introduc în ecuația de stare a gazelor ideale: $pV'=nRT$, datele: $p=1{,}2$ atm.; $V'=\frac{V}{2}$; $n=\frac{V}{2\cdot 22{,}4}+\frac{pV}{200\cdot 22{,}4}$; T 312,2° K și se obține relația:

$1{,}2\cdot\frac{V}{2}=\left(\frac{V}{2\cdot 22{,}4}+\frac{pV}{200\cdot 22{,}4}\right)\cdot 0{,}082\cdot 312{,}2$. După simplificare prin V, se determină: $p=5$.

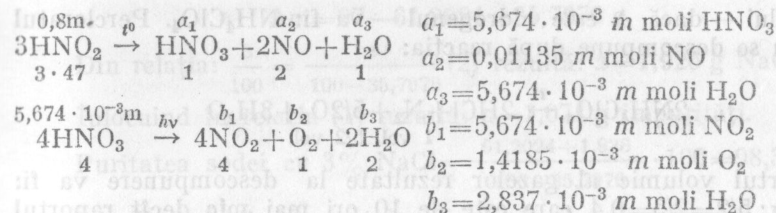
19. a) $p_1V_1=n_1RT$, $p_2V_2=n_2RT$ iar $RT=\frac{p_1V_1}{n_1}=\frac{p_2V_2}{n_2}$ (1)

$$\frac{n_1}{n_2}=\frac{\frac{1}{28}}{\frac{7{,}5}{42}}=\frac{1}{5}$$

Din relația (1) rezultă: $\frac{n_1}{n_2}=\frac{p_1V_1}{p_2V_2}$ de unde: $\frac{p_1}{p_2}=\frac{\frac{n_1}{n_2}}{\frac{V_1}{V_2}}=\frac{\frac{1}{5}}{7{,}5}=\frac{1}{37{,}5}$

b) $\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2}=\frac{1(-337{,}23)}{5(-492)}=1:7{,}295.$

20. a) Se calculează numărul de moli din care este compus amestecul din balonul B_1, știind că ecuațiile reacțiilor sînt:



$$\overset{0{,}8m}{\underset{3\cdot 47}{3HNO_2}} \xrightarrow{t^0} \overset{a_1}{\underset{1}{HNO_3}}+\overset{a_2}{\underset{2}{2NO}}+\overset{a_3}{\underset{1}{H_2O}}$$

$$\overset{5{,}674\cdot10^{-3}m}{\underset{4}{4HNO_3}} \xrightarrow{h\nu} \overset{b_1}{\underset{4}{4NO_2}}+\overset{b_2}{\underset{1}{O_2}}+\overset{b_3}{\underset{2}{2H_2O}}$$

$a_1=5{,}674\cdot10^{-3}\,m$ moli HNO_3

$a_2=0{,}01135\,m$ moli NO

$a_3=5{,}674\cdot10^{-3}\,m$ moli H_2O

$b_1=5{,}674\cdot10^{-3}\,m$ moli NO_2

$b_2=1{,}4185\cdot10^{-3}\,m$ moli O_2

$b_3=2{,}837\cdot10^{-3}\,m$ moli H_2O

Amestecul din balonul B_1, înainte de răcire, va conține:

$0{,}01135m$ moli $NO+8{,}511\cdot10^{-3}m$ moli $H_2O+5{,}674\cdot10^{-3}m$ moli $NO_2+1{,}4185\cdot10^{-3}m$ moli $O_2+0{,}2m/47$ moli $HNO_2=0{,}0312m$ moli.

Analog se calculează numărul de moli de amestec din balonul B_2.

Acesta este egal cu $0{,}02743m$ moli.

Exprimînd relația $pV=nRT$ pentru ambele baloane și apoi egalînd expresiile volumelor acestora, se obține în final raportul presiunilor. Pentru calculul raportului presiunilor, înainte de răcire, putem scrie:

$$\frac{0{,}0312m\cdot 0{,}082\cdot 373}{p_{B_1}}=\frac{0{,}02743m\cdot 0{,}082\cdot 393}{p_{B_2}}\Rightarrow\frac{p_{B_1}}{p_{B_2}}=1{,}07955.$$

Analog se calculează și raportul presiunilor în cele două baloane, după răcire.

b) Concentrația condensului din B_1 este: $c_{B_1}\%=\frac{0{,}2m}{0{,}3532m}\cdot 100=$

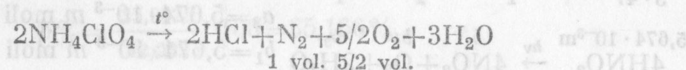
$=56{,}625\%$.

Concentrația condensului din B_2 este: $c_{B_2}\,\% = \frac{0,5m}{0,5957m} \cdot 100 = 83,935\%$ iar: $m\% = \frac{0,2m+0,5m}{0,3532m+0,5957m} \cdot 100 = 73,769\%$ și $a = 0,9489m = 70$.

c) Compozițiile (% moli și % greut.) amestecurilor gazoase din B_1 și B_2, înainte și după răcire, se calculează analog indicațiilor suplimentare de rezolvare din cap. 2.2.

21. Percloratul conține: $4x \cdot 16$ g O și $14x$ g N, deci: $\frac{14}{64} \cdot 54,468 = 11,9149\%$ N.

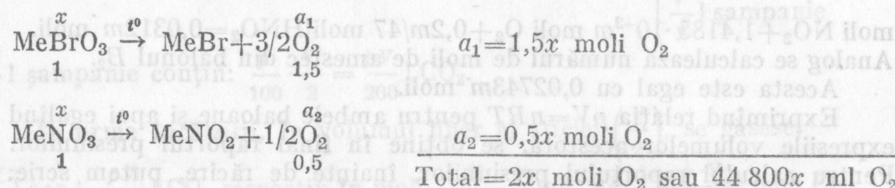
Formula percloratului fiind $N_x\mathrm{AClO}_{4x}$ (unde A este element necunoscut de masa atomică a), putem scrie relația: $\frac{4x \cdot 16}{14x+a+35,5+4x \cdot 16} = \frac{54,468}{100}$ sau: $39,5x = a+35,5$, iar pentru $x=1$ rezultă $a=4$; formula percloratului — dacă A este hidrogenul — va fi: NH_4ClO_4. Percloratul de amoniu se descompune după reacția:



$$2NH_4ClO_4 \xrightarrow{t^\circ} 2HCl + \underset{1\ \text{vol.}}{N_2} + \underset{5/2\ \text{vol.}}{5/2O_2} + 3H_2O$$

Raportul volumic al gazelor rezultate la descompunere va fi: $N_2 : O_2 = 1 : 5/2 = 2/5 = 0,4$ care este de 10 ori mai mic decît raportul $N_2 : O_2$ din aer (care are valoarea 4).

22. Cele două săruri se descompun după ecuațiile:



$$\overset{x}{\underset{1}{MeBrO_3}} \xrightarrow{t^\circ} MeBr + 3/2\overset{a_1}{\underset{1,5}{O_2}} \qquad a_1 = 1,5x \text{ moli } O_2$$

$$\overset{x}{\underset{1}{MeNO_3}} \xrightarrow{t^\circ} MeNO_2 + 1/2\overset{a_2}{\underset{0,5}{O_2}} \qquad a_2 = 0,5x \text{ moli } O_2$$

Total $= 2x$ moli O_2 sau $44\,800x$ ml O_2

în care: Me este metalul alcalin de masă atomică m;
x — numărul de moli din fiecare sare, care intră în compoziția amestecului.

De aici rezultă relația: $44\,800x = 448 \Rightarrow x = 0,01$.

Scăderea masei inițiale a amestecului cu 23,88% corespunde masei de oxigen degajat: $0,02 \cdot 32 = 0,64$ g O_2. Masa amestecului y va fi: $y = 0,64 \cdot \frac{100}{23,88} = 2,68$ g.

Amestecul solid rezultat în urma încălzirii conține: 0,01 moli MeBr și 0,01 moli $MeNO_2$. Ținînd cont că acesta reprezintă: $100 - 23,88 = 76,12\%$ din masa inițială (2,68 g), se scrie relația:

$$\frac{76,12}{100} = \frac{0,01(m+80+48) - 1,5 \cdot 0,01 \cdot 32 + 0,01(m+62) - 0,5 \cdot 0,01 \cdot 32}{2,68}$$

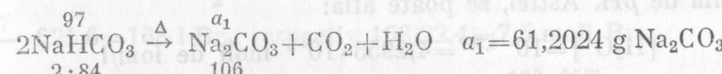
De aici rezultă: $m = 39$ corespunzătoare potasiului (K).

Sărurile vor fi deci: $KBrO_3$ și KNO_3. Mai departe se poate determina compoziția procentuală în greutate a amestecului.

23. Notații: a — masa (g) impurităților din 100 g bicarbonat de sodiu;
x — masa (g) de NaCl din 100 g bicarbonat de sodiu.

Putem scrie relația: $a + x = 100 - 97 = 3$ sau $a + x = 3$ (1).

Calcinarea bicarbonatului de sodiu are loc după reacția:



$$\overset{97}{\underset{2 \cdot 84}{2NaHCO_3}} \xrightarrow{\Delta} \overset{a_1}{\underset{106}{Na_2CO_3}} + CO_2 + H_2O \qquad a_1 = 61,2024 \text{ g } Na_2CO_3$$

$$\Delta m = 97 - 61,2024 = 35,7976 \text{ g.}$$

Din relația: $\frac{3}{100} = \frac{x}{100-35,7976}$ (2) rezultă: $x = 1,926$ g NaCl.

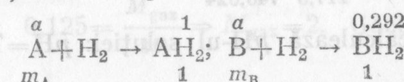
Înlocuind în relația (1) rezultă: $a = 1,074$ g impurități.

Puritatea sodei cu 3% NaCl $= \frac{61,2024+1,926}{100-35,7976} \cdot 100 = 98,327\%$.

24. Simbolurile elementelor bivalente sînt A respectiv B. Salinele sînt săruri ionice ale unor elemente cu caracter mai mult electroneutru, adică elemente care au tendința de a forma mai mult covalențe. În această categorie de elemente includem C și H care formează așa numitele carburi (metanuri, acetiluri) și hidruri (ionice) care într-un cuvînt sînt numite saline.

Conform indicației problemei, aceste saline (săruri ionice) sînt săruri care conțin anionul H^-, care în urma hidrolizei generează hidrogen; pe de altă parte carburile (acetilurile, metanurile) dau naștere în urma hidrolizei, la hidrocarburi (CH_4, C_2H_2 etc.). În cazul nostru, deci, salinele vor fi hidruri ionice. Formează hidruri ionice numai elementele grupei I și o parte din elementele grupei II (Ca, Sr, Ba).

Ecuațiile reacțiilor corespunzătoare transformării sînt:



$$\overset{a}{\underset{m_A}{A}} + H_2 \rightarrow \overset{1}{\underset{1}{AH_2}};\quad \overset{a}{\underset{m_B}{B}} + H_2 \rightarrow \overset{0,292}{\underset{1}{BH_2}}$$

$$a = m_A \qquad a = 0,292m_B \quad \text{de unde: } \frac{m_A}{m_B} = 0,292.$$

Amestecul care conține cele două metale, poate fi format din: Ca și Sr, Ca și Ba sau Sr și Ba.

Se verifică toate cazurile posibile și rezultă că cel corespunzător metalelor Ca și Ba (în care: $\frac{m_{Ca}}{m_{Ba}}=0,292$) este real.

Se determină apoi compoziția amestecului de metale și saline, conform indicațiilor de la cap. 21.

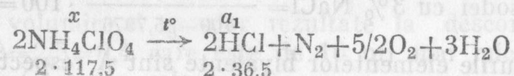
25. Dacă A este cationul — în starea de oxidare $+a$ — care intră în formula percloratului, acesta va fi: $A(ClO_4)_a$. Ținînd cont de indicația dată, conchidem că procentul de oxigen pe care îl conține gazul este același cu cel din perclorat și, conform considerațiilor de la aplicația 21, formula percloratului este: NH_4ClO_4, sare a unui acid tare ($HClO_4$) cu o bază slabă NH_4OH. Pentru calcularea valorii numerice a lui x, ne folosim de pH. Astfel, se poate afla:

$$[H_3O^+]=10^{-4,367}=4,2953\cdot10^{-5} \text{ moli de ioni/l}$$

g $HCl_{total}=4,2953\cdot10^{-5}\cdot36,5\cdot4=0,00627$ g HCl (disociat+dizolvat fizic)

g HCl aflat în gazul dizolvat în apă$=\frac{100}{1,16(1)}\cdot0,00627=0,54$ g.

Ecuația reacției de descompunere a percloratului de amoniu este:



$$\overset{x}{\underset{2\cdot117,5}{2NH_4ClO_4}} \xrightarrow{t^\circ} \overset{a_1}{\underset{2\cdot36,5}{2HCl}}+N_2+5/2O_2+3H_2O$$

De aici rezultă: $a_1=0,3106x$ g HCl, iar: $0,3106x=0,54\Rightarrow x=1,739$ g.

b) Știm că: $K_h=\frac{K_w}{K_b}=\frac{[H_3O^+]^2}{c_0}$ de unde: $[H_3O^+]=\sqrt{\frac{K_w\cdot c_0}{K_b}}$ (1)

Cologaritmînd expresia (1) rezultă: $p\text{H}=7+1/2\lg K_b-1/2\lg c_0$ (2).

Cantitatea de apă$=0,4671x=0,4671\cdot1,739=812,287$ g apă.

Masa soluției$=812,287+1,739=814,026$ g.

Volumul soluției$=814,026/1,1=740,024$ cm³.

$$c_0=\frac{1,739}{117,5}\cdot\frac{1\,000}{740,024}=0,02 \text{ mol/l}.$$

Cu formula (2) se calculează pH-ul soluției: $p\text{H}=7+\frac{1}{2}\lg(2\cdot10^{-5})-\frac{1}{2}\lg0,02=5,5$

$p\text{H}<7$, soluția de perclorat este acidă.

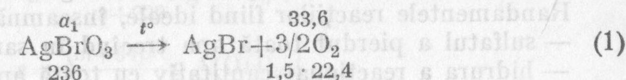
26. Se exprimă masa moleculară medie a amestecului gazos obținut la calcinare, pentru a calcula masa moleculară M a gazului necunoscut.

$$40,242=\frac{27,027}{100}\cdot160+\frac{72,973}{100}\cdot M$$

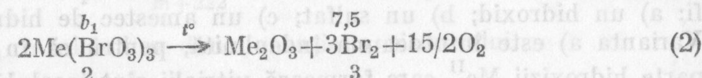
de unde: $M=32$ corespunde O_2.

În urma descompunerii rezultă deci: oxigen și brom. Unul din metale este Ag iar celălalt Me are valența III (vezi problema 29).

Ecuațiile reacțiilor vor fi:



$$\overset{a_1}{\underset{236}{AgBrO_3}} \xrightarrow{t^\circ} AgBr+\overset{33,6}{\underset{1,5\cdot22,4}{3/2O_2}} \quad (1)$$



$$\overset{b_1}{\underset{2}{2Me(BrO_3)_3}} \xrightarrow{t^\circ} Me_2O_3+\overset{7,5}{\underset{3}{3Br_2}}+15/2O_2 \quad (2)$$

$\frac{27,027}{100}\cdot621,6=168$ l Br_2, respectiv $168/22,4=7,5$ moli Br_2.

l O_2 rezultați la descompunerea $Me(BrO_3)_3=\frac{168\cdot15/2}{3}=420$ l.

l O_2 rezultați la descompunerea $AgBrO_3=621,6-168-420=33,6$ l.

Din ecuația (1) rezultă: $a_1=236$ g $AgBrO_3$ respectiv 1 mol. $AgBrO_3$ în amestec iar din ecuația (2) rezultă: $b_1=5$ moli $Me(BrO_3)_3$.

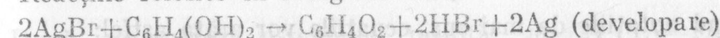
Notații: x — masa amestecului de bromați;
y — masa moleculară a $Me(BrO_3)_3$.

Scriem egalitățile:

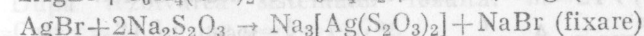
$$381,8(3)=\frac{x}{6}\Rightarrow x=2\,291 \text{ g amestec.}$$

$y=\frac{2\,291-236}{5}=411$; dar: $y=m+128\cdot3$ de unde: $m=27$ iar Me=Al.

Reacțiile folosite în fotografie sînt:



$2AgBr+C_6H_4(OH)_2\rightarrow C_6H_4O_2+2HBr+2Ag$ (developare)



$AgBr+2Na_2S_2O_3\rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2]+NaBr$ (fixare)

27. Notații: A — simbolul metalului de masă atomică m, din vitriolul* care are în amestec masa x;
B — simbolul metalului de masă atomică n, din salina care are în amestec masa y.

$d_{CH_4}=\frac{M_{gaz}}{M_{CH_4}}$; $0,125=\frac{M_{gaz}}{16}\Rightarrow M_{gaz}=2$. Gazul rezultat este H_2.

*) vitrioli = denumirea neștiințifică a unei clase de sulfați de forma: $MeSO_4\cdot7H_2O$, unde: Me^{II}=Fe, Mg... (excepție Cu^{II})

Gazul rezultat fiind hidrogenul şi nu altul (CH_4, C_2H_2 . . . etc.) înseamnă că salina este o hidrură (temperatura nu favorizează descompunerea apei). Dar, cum a luat naştere hidrogenul?

În problemă avem de-a face cu un cristalohidrat ($ASO_4 \cdot 7H_2O$). Acesta, prin încălzire, va pierde apa şi se va transforma în sare anhidră. Se desprind două ipoteze după care am putea rezolva problema pe două căi. Acestea sînt: I) sulfatul format să reacţioneze cu hidrura şi II) hidrura să reacţioneze cu apa eliberînd H_2. Ipoteza II) este cea plauzibilă, pentru că s-a semnalat prezenţa hidrogenului.

Randamentele reacţiilor fiind ideale, înseamnă că:

— sulfatul a pierdut toată apa trecînd în sare anhidră;

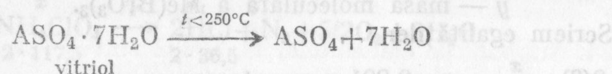
— hidrura a reacţionat cantitativ cu toată apa. Precipitatul poate fi: a) un hidroxid; b) un sulfat; c) un amestec de hidroxid şi sulfat. Varianta a) este întotdeauna îndeplinită, pentru că în cea mai mare parte hidroxizii Me^{II} care formează vitriolii sînt insolubili în apă. Varianta b) ar putea fi adevărată. (Dacă în problemă s-ar fi spus că filtratul conţine $MeSO_4$, atunci b) ar fi fost falsă).

Deci, cea care le înglobează pe amîndouă, varianta c) este cea reală.

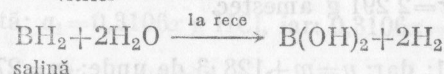
Hidroxidul, $Me(OH)_2$ care rămîne în filtrat, nu este decît excesul de hidroxid rezultat în urma reacţiei de hidroliză a salinei.

Din formula hidroxidului, am dedus că B este divalent.

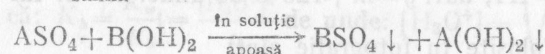
Ecuaţiile reacţiilor care au avut loc sînt următoarele:



$$\underset{\text{vitriol}}{ASO_4 \cdot 7H_2O} \xrightarrow{t<250°C} ASO_4 + 7H_2O$$

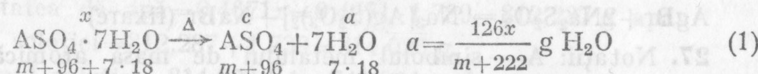


$$\underset{\text{salină}}{BH_2} + 2H_2O \xrightarrow{\text{la rece}} B(OH)_2 + 2H_2$$

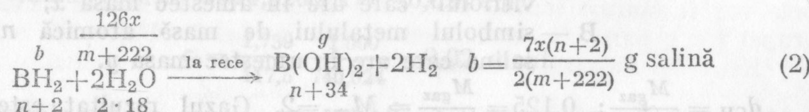


$$ASO_4 + B(OH)_2 \xrightarrow[\text{apoasă}]{\text{în soluţie}} BSO_4\downarrow + A(OH)_2\downarrow$$

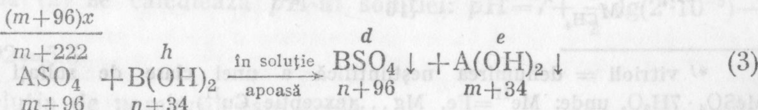
Utilizînd notaţiile de mai sus, ecuaţiile vor arăta astfel:



$$\underset{m+96+7\cdot 18}{\overset{x}{ASO_4 \cdot 7H_2O}} \xrightarrow{\Delta} \underset{m+96}{\overset{c}{ASO_4}} + \underset{7\cdot 18}{\overset{a}{7H_2O}} \quad a=\frac{126x}{m+222}\text{ g } H_2O \qquad (1)$$



$$\underset{n+2}{\overset{b}{BH_2}} + \underset{2\cdot 18}{\overset{\frac{126x}{m+222}}{2H_2O}} \xrightarrow{\text{la rece}} \underset{n+34}{\overset{g}{B(OH)_2}} + 2H_2 \quad b=\frac{7x(n+2)}{2(m+222)}\text{ g salină} \qquad (2)$$



$$\underset{m+96}{\overset{\frac{(m+96)x}{m+222}}{ASO_4}} + \underset{n+34}{\overset{h}{B(OH)_2}} \xrightarrow[\text{apoasă}]{\text{în soluţie}} \underset{n+96}{\overset{d}{BSO_4}}\downarrow + \underset{m+34}{\overset{e}{A(OH)_2}}\downarrow \qquad (3)$$

Prima ecuaţie a sistemului va fi deci: $x+\frac{7x(n+2)}{2(m+222)}=39,3$ (1)

Acum, se va exprima cantitatea de precipitat format. Se va lucra cu ASO_4 pentru că $B(OH)_2$ este în exces. Rezultă deci:

$$c=\frac{(m+96)x}{m+222}\text{ g } ASO_4$$

$$d=\frac{(n+96)x}{m+222}\text{ g } BSO_4\downarrow$$

$$e=\frac{(m+34)x}{m+222}\text{ g } A(OH)_2\downarrow$$

Dar $d+e=19,4$, rezultînd a doua ecuaţie a sistemului:

$$\frac{(n+96)x}{m+222}+\frac{(m+34)x}{m+222}=19,4 \qquad (2)$$

Din ecuaţia (2) rezultă: $g=\frac{7x(n+34)}{2(m+222)}$ g $B(OH)_2$. Din g grame $B(OH)_2$ reacţionează: $h=\frac{x(n+34)}{m+222}$ g $B(OH)_2$. Vor rămîne în filtrat:

$$\frac{7x(n+34)}{2(m+222)}-\frac{x(n+34)}{m+222}=\frac{5(n+34)x}{2(m+222)}\text{ g } B(OH)_2$$

Formăm a treia ecuaţie a sistemului:

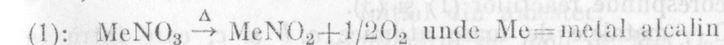
$$\frac{9,25}{100}=\frac{\frac{5(n+34)x}{2(m+222)}}{\frac{5(n+34)x}{2(m+222)}+200} \qquad (3)$$

După rezolvarea sistemului rezultă: $m=24$ (A=Mg); $n=40$ (B=Ca); $x=24,6$ g iar $y=b=14,7$ g.

În continuare, se poate afla foarte simplu compoziţia amestecului.

28. a) X_2 nu poate fi decît oxigenul (O_2) (această concluzie se trage după scrierea ecuaţiilor reacţiilor de descompunere ale azotaţilor).

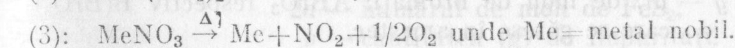
Sulfaţii sînt stabili la calcinare, iar azotaţii se descompun conform reacţiilor:



(1): $MeNO_3 \xrightarrow{\Delta} MeNO_2 + 1/2O_2$ unde Me = metal alcalin



(2): $2Me(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2MeO + 4NO_2 + O_2$ unde Me = metal greu



(3): $MeNO_3 \xrightarrow{\Delta} Me + NO_2 + 1/2O_2$ unde Me = metal nobil.

În cazul nostru, rezultînd la calcinare numai o substanță elementară (O_2), azotații sînt alcalini.

Cazuri posibile	I	II	III	IV	V
Oxidul	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Masa moleculară	30	62	94	186	282

Numai în cazurile I, IV și V, masele moleculare ale oxizilor sînt divizibile cu 3. De aici rezultă că $n=3$.

Sărurile respective vor fi: $LiNO_3$, $RbNO_3$, $CsNO_3$ și Li_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4.

Soluționarea punctelor b) și c) se face ținînd cont de ecuația (1) de la pct. a).

29. Gazul A este O_2 (vezi și problema 26).

$$\frac{90,5425}{100}\cdot 0,5825=0,5274 \text{ l } O_2;\ 0,5825-0,5274=0,0551 \text{ l } Br_2.$$

Se poate scrie egalitatea: $\frac{3,1525n}{100}\cdot 0,5825=0,0551$, de unde: $n=3$

$$m_{O_2}=\frac{0,5274\cdot 32}{22,4}=0,7534 \text{ g } O_2$$

$$M_{Br_2}=\frac{0,0551\cdot 160}{22,4}=03936 \text{ g } Br_2$$

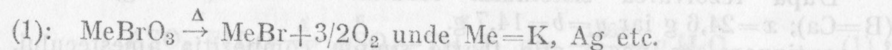
$$\text{Total}=1,147 \text{ g}$$

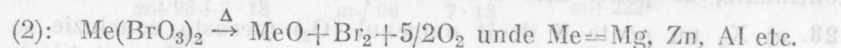
$$n=1,147+1,8503=2,9973\approx 3,\ \text{deci: } n=3.$$

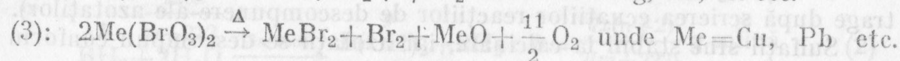
$$\text{g bromuri}=\frac{78,063}{100}\cdot 1,8503=1,444 \text{ g}.$$

g oxizi $=1,556$ g.

Posibilitățile care pot exista la descompunerea bromaților sînt:


(1): $MeBrO_3 \xrightarrow{\Delta} MeBr+3/2O_2$ unde Me=K, Ag etc.

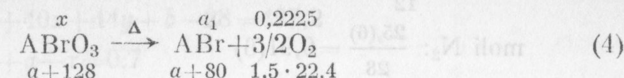

(2): $Me(BrO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} MeO+Br_2+5/2O_2$ unde Me=Mg, Zn, Al etc.

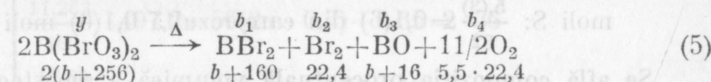

(3): $2Me(BrO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} MeBr_2+Br_2+MeO+\frac{11}{2}O_2$ unde Me=Cu, Pb etc.

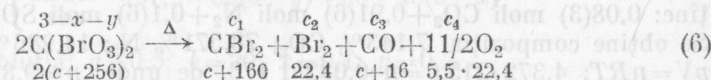
Problema corespunde reacțiilor (1) și (3).

Notații: A, B, C — metalele de mase atomice a, b și c, care intră în componența sărurilor (bromaților);
x, y — nr. de moli de bromați: $ABrO_3$ respectiv $B(BrO_3)_2$ care se găsesc în amestec.

Ecuațiile reacțiilor care au avut loc la calcinare sînt:


$$\underset{a+128}{\overset{x}{ABrO_3}} \xrightarrow{\Delta} \underset{a+80}{\overset{a_1}{ABr}}+\underset{1,5\cdot 22,4}{\overset{0,2225}{3/2O_2}} \qquad (4)$$


$$\underset{2(b+256)}{\overset{y}{2B(BrO_3)_2}} \xrightarrow{\Delta} \underset{b+160}{\overset{b_1}{BBr_2}}+\underset{22,4}{\overset{b_2}{Br_2}}+\underset{b+16}{\overset{b_3}{BO}}+\underset{5,5\cdot 22,4}{\overset{b_4}{11/2O_2}} \qquad (5)$$


$$\underset{2(c+256)}{\overset{3-x-y}{2C(BrO_3)_2}} \xrightarrow{\Delta} \underset{c+160}{\overset{c_1}{CBr_2}}+\underset{22,4}{\overset{c_2}{Br_2}}+\underset{c+16}{\overset{c_3}{CO}}+\underset{5,5\cdot 22,4}{\overset{c_4}{11/2O_2}} \qquad (6)$$

Din ecuațiile (4), (5) și (6) rezultă:

$$a_1=\frac{(a+80)x}{a+128} \text{ g ABr și } \frac{x}{a+128}=\frac{0,2225}{1,5\cdot 22,4} \qquad (1)$$

$$b_1=\frac{(b+160)y}{2(b+256)} \text{ g } BBr_2;\quad b_2=\frac{11,2y}{b+256} \text{ l } Br_2;\quad b_3=\frac{(b+16)y}{2(b+256)} \text{ g BO}$$

$$b_4=\frac{5,5\cdot 11,2y}{b+256} \text{ l } O_2$$

$$c_1=\frac{(3-x-y)(c+160)}{2(c+256)} \text{ g } CBr_2;\quad c_2=\frac{11,2(3-x-y)}{c+256} \text{ l } Br_2;$$

$$c_3=\frac{(3-x-y)(c+16)}{2(c+256)} \text{ g CO};\quad c_4=\frac{5,5\cdot 11,2(3-x-y)}{c+256} \text{ l } O_2$$

$$a_1+b_1+c_1=1,444 \qquad (2)$$

$$b_2+c_2=0,055 \qquad (3)$$

$$b_3+c_3=1,556 \qquad (4)$$

$$b_4+c_4+0,2225=0,5274 \qquad (5)$$

Sistemul format din ecuațiile notate cu (1)—(5) are soluția:

$$x=1;\ y=1,35;\ a=23;\ b=207;\ c=63,54.$$

Mai departe se calculează compoziția amestecului.

30. a) Notații: a — numărul de moli de $MgCO_3$ (sau $CaCO_3$) inițial din amestec;
x — numărul de moli de $MgCO_3$ nereacționat;
y — numărul de moli de la $CaCO_3$ nereacționat;
$2a$ — numărul de moli de FeS_2;
b — cantitatea (g) de impurități.

moli C: $\frac{1}{12}=0{,}08\,(3)$ din care rezultă $0{,}08\,(3)$ moli CO_2

moli N_2: $\frac{25{,}(6)}{28}=0{,}91(6)$

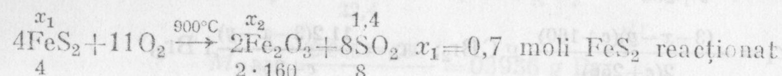
moli S: $\frac{5{,}(3)}{32}=0{,}1(6)$ din care rezultă $0{,}1(6)$ moli SO_2.

Se află compoziția procentuală volumică a amestecului care conține: $0{,}08(3)$ moli $CO_2+0{,}91(6)$ moli $N_2+0{,}1(6)$ moli $SO_2=1{,}1(6)$ moli. Se obține compoziția: 7,143% CO_2; 78,571% N_2; 14,286% SO_2.

$pV=nRT$; $4{,}372\cdot 215{,}6=n\cdot 0{,}082\cdot 1\,173$, de unde: $n=9{,}8$ moli amestec gazos, care conține:

$$\begin{cases} \frac{7{,}143}{100}\cdot 9{,}8=0{,}7 \text{ moli } CO_2 \\ 7{,}7 \text{ moli } N_2 \text{ la care corespund} \\ 7{,}7/4=1{,}925 \text{ moli } O_2 \\ 1{,}4 \text{ moli } SO_2. \end{cases}$$

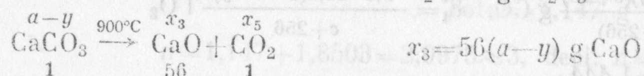
Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



$$\underset{4}{\overset{x_1}{4FeS_2}}+11O_2 \xrightarrow{900°C} \underset{2\cdot 160}{\overset{x_2}{2Fe_2O_3}}+\underset{8}{\overset{1{,}4}{8SO_2}}$$

$x_1=0{,}7$ moli FeS_2 reacționat

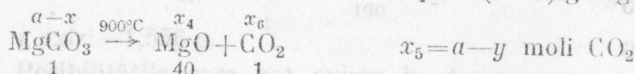
$x_2=56$ g Fe_2O_3 rezultat



$$\underset{1}{\overset{a-y}{CaCO_3}} \xrightarrow{900°C} \underset{56}{\overset{x_3}{CaO}}+\underset{1}{\overset{x_5}{CO_2}}$$

$x_3=56(a-y)$ g CaO

$x_4=40(a-x)$ g MgO



$$\underset{1}{\overset{a-x}{MgCO_3}} \xrightarrow{900°C} \underset{40}{\overset{x_4}{MgO}}+\underset{1}{\overset{x_6}{CO_2}}$$

$x_5=a-y$ moli CO_2

$x_6=a-x$ moli CO_2

Cenușa va conține:

$2a-0{,}7$ moli FeS_2 netransformată, respectiv $(2a-0{,}7)\cdot 120$ g FeS_2
$0{,}35$ moli Fe_2O_3 respectiv 56 g Fe_2O_3
x moli $MgCO_3$ nereacționat respectiv $84x$ g $MgCO_3$
y moli $CaCO_3$ nereacționat respectiv $100y$ g $CaCO_3$
$a-y$ moli CaO respectiv $56(a-y)$ g CaO
$a-x$ moli MgO respectiv $40(a-x)$ g MgO
b g impurități

Masa cenușă $=336a+40x+44y-28+b$.

Se formează următorul sistem de 4 ecuații cu 4 necunoscute:

$$\begin{cases} 336a+40x+44y+b-28=497{,}2 \\ a-y+a-x=0{,}7 \\ \frac{11{,}263}{100}\cdot 497{,}2=56(2a-0{,}7)+0{,}35\cdot 2\cdot 56 \\ \frac{17{,}86}{100}\cdot 497{,}2=56(a-y)+56+40(a-x) \end{cases}$$

Sistemul are soluția: $a=0{,}5$; $b=20$; $x=0{,}1$; $y=0{,}2$.

Amestecul inițial va conține: $0{,}5\cdot 84=42$ g $MgCO_3$
$0{,}5\cdot 100=50$ g $CaCO_3$
$1\cdot 120=120$ g FeS_2
20 g impurități

Masa amestecului inițial $=232$ g.

% dolomită $=\frac{42+50+10}{232}\cdot 100=43{,}9655\,\%$ și % pirită $=56{,}0345\,\%$

Puritatea $=100-\frac{20}{232}\cdot 100=91{,}379\,\%$.

b) Se înlocuiesc soluțiile sistemului în expresiile care reprezintă numărul de moli sau masa componentelor cenușei și apoi se află compoziția acesteia.

c) Masa moleculară medie $\bar{M}$ a amestecului gazos este:

$$\bar{M}=\frac{7{,}143}{100}\cdot 44+\frac{78{,}571}{100}\cdot 28+\frac{14{,}286}{100}\cdot 64=34{,}286$$

% greut. $CO_2=\frac{0{,}07143\cdot 44}{34{,}286}\cdot 100=9{,}1668\,\%$; 64,1661 % N_2; 26,667 % SO_2

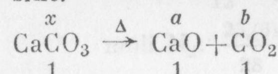
d) $\eta_{MgCO_3}=\frac{a-x}{a}\cdot 100=\frac{0{,}5-0{,}1}{0{,}5}\cdot 100=80\,\%$

$\eta_{CaCO_3}=\frac{a-y}{a}\cdot 100=\frac{0{,}5-0{,}2}{0{,}5}\cdot 100=60\,\%$

$\eta_{FeS_2}=\frac{0{,}7}{2a}\cdot 100=70\,\%$.

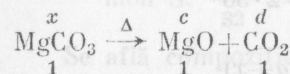
31. a) Notații: x — numărul de moli de $CaCO_3$ (sau $MgCO_3$) din dolomită;
y — cantitatea (g) de impurități din dolomită.

Ecuaţiile reacţiilor care au avut loc la descompunerea termică sînt:



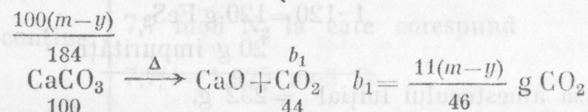
$$\overset{x}{\underset{1}{CaCO_3}} \xrightarrow{\Delta} \overset{a}{\underset{1}{CaO}} + \overset{b}{\underset{1}{CO_2}} \qquad b = x \text{ moli } CO_2$$

$$d = x \text{ moli } CO_2$$

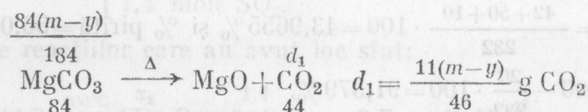


$$\overset{x}{\underset{1}{MgCO_3}} \xrightarrow{\Delta} \overset{c}{\underset{1}{MgO}} + \overset{d}{\underset{1}{CO_2}} \qquad b + d = 2x \text{ moli } CO_2 \text{ respectiv } 88x \text{ g } CO_2$$

$$(m-y) \text{ g dolomită fără impurităţi conţine} \begin{cases} \dfrac{100(m-y)}{184} \text{ g } CaCO_3 \\[2mm] \dfrac{84(m-y)}{184} \text{ g } MgCO_3 \end{cases}$$



$$\overset{\frac{100(m-y)}{184}}{\underset{100}{CaCO_3}} \xrightarrow{\Delta} CaO + \overset{b_1}{\underset{44}{CO_2}} \qquad b_1 = \frac{11(m-y)}{46} \text{ g } CO_2$$



$$\overset{\frac{84(m-y)}{184}}{\underset{84}{MgCO_3}} \xrightarrow{\Delta} MgO + \overset{d_1}{\underset{44}{CO_2}} \qquad d_1 = \frac{11(m-y)}{46} \text{ g } CO_2$$

$$b_1 + d_1 = \frac{11(m-y)}{46} \cdot 2 = \frac{11}{23}(m-y) \text{ g } CO_2.$$

Masa amestecului solid rămas după descompunere va fi:

$$m - \frac{11}{23}(m-y) = \frac{12m+11y}{23} \text{ g amestec.}$$

Notaţie: $\frac{y}{m} = p.$

Expresia care reprezintă masa amestecului solid rămas după descompunere, devine:

$$\frac{12m+11y}{23} = \frac{12 + 11\frac{y}{m}}{\frac{23}{m}} = \frac{12+11p}{\frac{23}{m}}$$

Putem scrie relaţia:

$$\frac{64{,}13}{100} = \frac{\frac{12+11p}{23}}{m}, \text{ de unde rezultă: } p = 0{,}25.$$

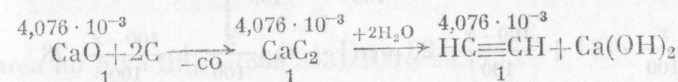
Puritatea dolomitei va fi: $(1-p) \cdot 100 = 75\%$.

Se calculează valoarea lui m din expresia:

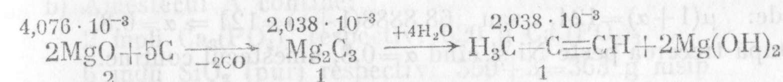
$$\frac{35{,}87}{100} = \frac{11(m-y)/23}{m} = \frac{11\left(1-\frac{y}{m}\right)}{\frac{23}{m}} = \frac{11(1-p)}{\frac{23}{m}} = \frac{11 \cdot 0{,}75m}{23}$$

de unde: $m = 1$ g.

b) Ecuaţiile reacţiilor care au loc la formarea hidrocarburilor sînt:



$$\overset{4{,}076 \cdot 10^{-3}}{\underset{1}{CaO}} + 2C \xrightarrow[-CO]{} \overset{4{,}076 \cdot 10^{-3}}{\underset{1}{CaC_2}} \xrightarrow{+2H_2O} \overset{4{,}076 \cdot 10^{-3}}{\underset{1}{HC \equiv CH}} + Ca(OH)_2$$



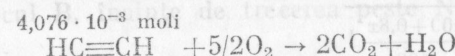
$$\overset{4{,}076 \cdot 10^{-3}}{\underset{2}{2MgO}} + 5C \xrightarrow[-2CO]{} \overset{2{,}038 \cdot 10^{-3}}{\underset{1}{Mg_2C_3}} \xrightarrow{+4H_2O} \overset{2{,}038 \cdot 10^{-3}}{\underset{1}{H_3C-C \equiv CH}} + 2Mg(OH)_2$$

184 g amestec ········ 1 mol $CaCO_3$ (respectiv CaO) ········ 1 mol $MgCO_3$ (respectiv MgO)

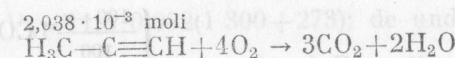
0,75 ································ a ································ b

de unde: $a = b = 4{,}076 \cdot 10^{-3}$ moli CaO respectiv MgO.

Ţinînd cont de ecuaţiile reacţiilor de ardere:



$$\overset{4{,}076 \cdot 10^{-3} \text{ moli}}{HC \equiv CH} + 5/2 O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$$



$$\overset{2{,}038 \cdot 10^{-3} \text{ moli}}{H_3C-C \equiv CH} + 4O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O$$

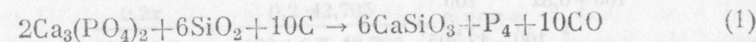
se calculează compoziţiile amestecurilor gazoase respective, analog problemelor de acest tip de la cap. 2.2.

32. a) Ecuaţia reacţiei este:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \rightarrow 6CaSiO_3 + P_4 + 10CO \qquad (1)$$

La 1 300°C, o parte din P_4 se disociază: $\overset{\alpha}{P_4} \rightleftarrows \overset{2\alpha}{2P_2}$.

În amestecul de gaze, P_4 este componentul cel mai greu avînd masa moleculară mai mare ca a celorlalte componente (CO)



$$\bar{M} = \frac{x}{100} \cdot M_{P_4} + \frac{100-x}{100} \cdot M_{CO} = \frac{x}{100} \cdot 124 + \frac{100-x}{100} \cdot 28$$

$\bar{M} \cdot n =$ masa gazului.

La 1 300°C, masa amestecului va fi:

$$\mu(1-\alpha+2\alpha)\cdot\frac{x}{100}\cdot n+\frac{100-x}{100}\cdot n\cdot 28$$

Conform legii conservării masei, avem:

$$\bar{M}\cdot n=\mu(1-\alpha+2\alpha)\frac{x}{100}\cdot n+\frac{100-x}{100}\cdot n\cdot 28$$

$$\bar{M}=\mu(1+\alpha)\frac{x}{100}+\frac{100-x}{100}\cdot 28$$

$$\frac{x}{100}\cdot 124+\frac{100-x}{100}\cdot 28=\mu(1+\alpha)\frac{x}{100}+\frac{100-x}{100}\cdot 28$$

de unde: $\mu(1+\alpha)=124$, sau $68,8888(1+\alpha)=124 \Rightarrow \alpha=0,8$.

După trecerea peste Ni și cînd $\alpha=0,8$, amestecul conține:

$$\begin{cases}\frac{100-x}{100}\ \text{l CO} \\ 0,2\frac{x}{100}\ \text{l } P_4 \\ 1,6\frac{x}{100}\ \text{l } P_2\end{cases}\quad \text{de unde: \% component ușor}=u\%=\frac{100-x}{100+0,8x}\cdot 100$$

$$\text{Volum amestec}=\frac{100+0,8x}{100}\ \text{l}$$

În cazul în care $\alpha=0$, amestecul conține $\begin{cases}\frac{100-x}{100}\ \text{l CO} \\ \frac{x}{100}\ \text{l } P_4\end{cases}$ $u\%=\frac{x}{100}\cdot 100$

Rezultă: $\frac{100-x}{100+0,8x}=\frac{x}{100}$ de unde: $x=42,705$

$$u\%=\frac{100-42,705}{100+0,8\cdot 42,705}\cdot 100=42,705\%\quad \text{sau}\quad u=42,705.$$

Amestecul gazos B, înainte de trecerea peste Ni, conținea:

$$\begin{cases}1,6\ \text{moli } P_2 \text{ respectiv } 99,2\text{ g } P_2 \\ 0,2\ \text{moli } P_4 \text{ respectiv } 24,8\text{ g } P_4 \\ 10\ \text{moli CO respectiv } 280\text{ g CO.}\end{cases}$$

Din reacția (1) au rezultat 6 moli $CaSiO_3$ respectiv 696 g $CaSiO_3$.

Masa impurităților=700−696=4 g.

SiO_2 intrat în reacție=6 moli respectiv 360 g SiO_2 (pur).

C intrat în reacție=10 moli respectiv 120 g C (pur).

Notație: a — masa impurităților din nisip
b — masa impurităților din cărbune

Putem scrie relația: $\frac{p}{100}=\frac{360}{360+a}=\frac{120}{120+b}$

Formăm sistemul $\begin{cases}\frac{3}{360+a}=\frac{1}{120+b} \\ a+b=4\end{cases}$ care are soluția: $a=3$, $b=1$

Valoarea lui p va fi: $p=(360/363)\cdot 100=99,1735$.

b) Amestecul A conține:

2 moli $Ca_3(PO_4)_2$ respectiv: 620 g $Ca_3(PO_4)_2$
6 moli SiO_2 (pur) respectiv: 360+3=363 g nisip
10 moli C (pur) respectiv: 120+1=121 g cărbune

Masa A=1 104 g.

Compoziția amestecului A va fi: $\frac{620}{1\,104}\cdot 100=56,159\%$ $Ca_3(PO_4)_2$
32,881% nisip
10,96% cărbune.

c) Amestecul B, înainte de trecerea peste Ni, conține 11,8 moli gaze.

$pV_B=nRT$; $1\cdot V_B=11,8\cdot 0,082(1\,300+273)$; de unde: $V_B=1\,522,035$ l.

După trecerea peste Ni, amestecul B conține (% vol.):

$$\frac{100-x}{100+0,8x}=\frac{100-42,705}{100+0,8\cdot 42,705}=42,705\%\ \text{CO}.$$

$$\frac{0,2x}{100+0,8x}=\frac{0,2\cdot 42,705}{100+0,8\cdot 42,705}=6,366\%\ P_4$$

$$\frac{1,6x}{100+0,8x}=\frac{1,6\cdot 42,705}{100+0,8\cdot 42,705}=50,929\%\ P_2.$$

O parte din CO se adsoarbe pe Ni, formînd $Ni(CO)_4$. Această parte o notăm cu β:

$$\frac{42,705}{100}=\frac{10-\beta}{11,8-\beta};\ \text{de unde: } \beta=8,6583\ \text{moli CO.}$$

Nr. moli CO rămaşi neadsorbiţi$=10-8,6583=1,3417$ moli CO.

Amestecul va conţine: 1,6 moli P_2

0,2 moli P_4

1,3417 moli CO

Total$=3,1417$ moli amestec.

$pV=nRT$; $1\cdot V=3,1417\cdot 0,082\cdot 1\,573$; de unde: $V=405,235$ l.

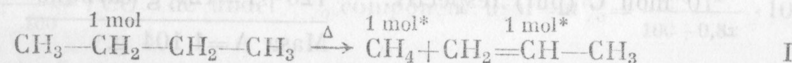
Înainte de trecerea peste Ni, gazul avea masa 404 g.

După trecerea peste Ni, gazul va avea masa: $1,6\cdot 62+0,2\cdot 124+$ $+1,3417\cdot 28=161,5676$ g.

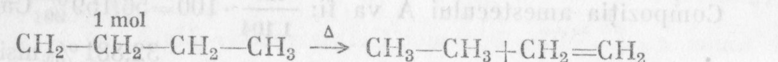
Masa Ni a crescut cu: $404-161,5676=242,4324$ g.

d) Compoziţia şi volumul amestecului gazos C se află analog indicaţiilor de la punctele b) şi c).

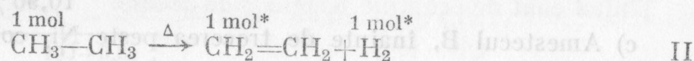
33. Exemplificare pentru butan:



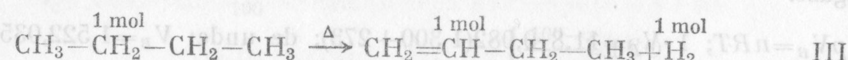
$$\underset{1\,mol}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow{\Delta} \underset{1\,mol^*}{CH_4}+\underset{1\,mol^*}{CH_2=CH-CH_3} \qquad I$$



$$\underset{1\,mol}{CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow{\Delta} CH_3-CH_3+CH_2=CH_2$$



$$\underset{1\,mol}{CH_3-CH_3} \xrightarrow{\Delta} \underset{1\,mol^*}{CH_2=CH_2}+\underset{1\,mol^*}{H_2} \qquad II$$



$$\underset{1\,mol}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow{\Delta} \underset{1\,mol}{CH_2=CH-CH_2-CH_3}+\underset{1\,mol}{H_2} \qquad III$$

Ecuaţiile I, II şi III sînt ultimele trepte ale reacţiei de descompunere termică, în cazul butanului. Din problemă rezultă că se obţine cîte 1 mol din fiecare produs care rezultă din aceste reacţii. Dar, pentru a rezulta de aici cîte 1 mol din fiecare produs, este necesar ca în amestecul A să avem 3 moli de butan. În urma descompunerii a rezultat: 1 mol CH_4, 2 moli H_2, 2 moli C_2H_4, 1 mol C_3H_6 şi 1 mol C_4H_8. La fel se procedează şi pentru ceilalţi alcani (CH_4 nu se descompune termic la această temperatură). Cu rezultatele obţinute, se alcătuieşte tabelul 5.1.

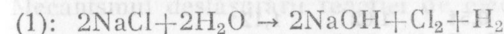
Determinarea volumelor, densităţilor şi compoziţiilor amestecurilor A şi B se face urmărind indicaţiile suplimentare de rezolvare de la cap. 2.2.

* rezultă din datele problemei.

Tabelul 5.1. **Calculul numărului de moli şi a greutăţilor produselor rezultate în urma descompunerii termice a unui amestec echimolecular de alcani**

Nr. atomi de C din molecula alcanului	Nr. moli alcani în amestec	CH_4	H_2	Alchene								
				C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}	C_7H_{14}	C_8H_{16}	C_9H_{18}	$C_{10}H_{20}$
1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—
3	2	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—
4	3	1	2	2	1	1	—	—	—	—	—	—
5	5	2	3	4	2	1	1	—	—	—	—	—
6	8	3	5	7	4	2	1	1	—	—	—	—
7	13	5	8	13	7	4	2	1	1	—	—	—
8	21	8	13	23	13	7	4	2	1	1	—	—
9	34	13	21	41	23	13	7	4	2	1	1	—
10	55	21	34	72	41	23	13	7	4	2	1	1
Total moli produse	143 / 508	55	88	164	92	51	28	15	8	4	2	1
Total grame produse	17 212	880	176	4 592	3 864	2 856	1 960	1 260	784	448	252	140

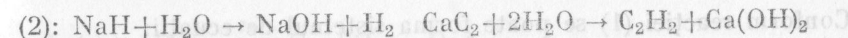
34. a) (1) electroliză; (2), (4), (5), (6), (7)-hidroliză: (3)-delicvescenţă; (8)-ionizare.



(1): $2NaCl+2H_2O \rightarrow 2NaOH+Cl_2+H_2$

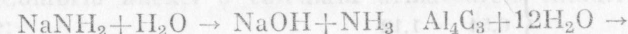


$2KHSO_4+2H_2O \rightarrow K_2S_2O_8+O_2+3H_2$



(2): $NaH+H_2O \rightarrow NaOH+H_2 \quad CaC_2+2H_2O \rightarrow C_2H_2+Ca(OH)_2$

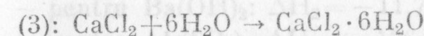
sau:



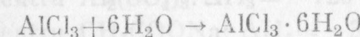
$NaNH_2+H_2O \rightarrow NaOH+NH_3 \quad Al_4C_3+12H_2O \rightarrow$



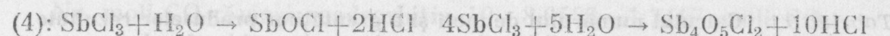
$\rightarrow 3CH_4+4Al(OH)_3$



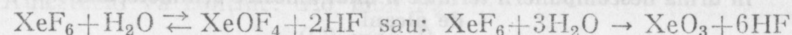
(3): $CaCl_2+6H_2O \rightarrow CaCl_2\cdot 6H_2O$



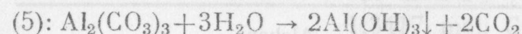
$AlCl_3+6H_2O \rightarrow AlCl_3\cdot 6H_2O$



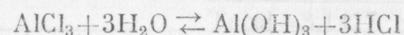
(4): $SbCl_3+H_2O \rightarrow SbOCl+2HCl$ $4SbCl_3+5H_2O \rightarrow Sb_4O_5Cl_2+10HCl$



$XeF_6+H_2O \rightleftarrows XeOF_4+2HF$ sau: $XeF_6+3H_2O \rightarrow XeO_3+6HF$



(5): $Al_2(CO_3)_3+3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow+2CO_2$



$AlCl_3+3H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3+3HCl$

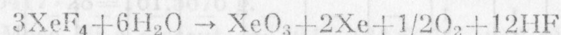


(6): $PCl_3+3H_2O \rightarrow H_3PO_3+3HCl$

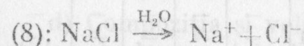


$PCl_5+4H_2O \rightarrow H_3PO_4+5HCl$

(7): Este posibilă numai o singură reacţie, şi anume:



$3XeF_4+6H_2O \rightarrow XeO_3+2Xe+1/2O_2+12HF$



(8): $NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+ + Cl^-$

b) Fenomenul are loc atunci cînd presiunea de vapori a soluţiei este mai mică decît presiunea de vapori a apei (din mediul înconjurător).

c) Din reacţia (7) rezultă raportul: $\frac{10}{3\cdot 207}=\frac{x}{12\cdot 20}$ de unde: $x=3{,}8647$ g HF.

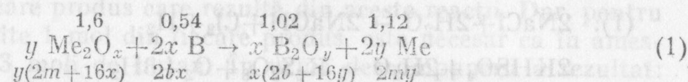
Amestecul gazos de Xe şi O_2 are masa molară medie $\bar{M}_{am}$:

$$\bar{M}_{am}=\frac{80}{100}\cdot 131+\frac{20}{100}\cdot 32=111{,}2$$

iar: $\bar{\rho}=111{,}2/22{,}4=4{,}9643$ g/l.

35. Notaţii: x — valenţa metalului Me din oxidul bazic A;
y — valenţa elementului B de masă atomică b;
m — masa atomică a metalului Me.

Ecuaţia reacţiei este următoarea:



$$\underset{y(2m+16x)}{\overset{1,6}{y\,Me_2O_x}}+\underset{2bx}{\overset{0,54}{2x\,B}} \rightarrow \underset{x(2b+16y)}{\overset{1,02}{x\,B_2O_y}}+\underset{2my}{\overset{1,12}{2y\,Me}} \qquad (1)$$

Conform reacţiei (1) se poate forma sistemul de ecuaţii:

$$\begin{cases} 2bx\cdot 1{,}6=0{,}54y(2m+16x) \\ \frac{0{,}54}{2bx}=\frac{1{,}12}{2my} \end{cases}$$

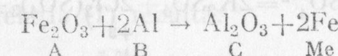
de unde: $\begin{cases} b=9y & (1) \\ my=2{,}074bx & (2) \end{cases}$

Discutînd relaţia (1) se obţine: pt. $y=1$; $b=9$
$y=2$; $b=18$
$y=3$; $b=27$ B=Al
etc.

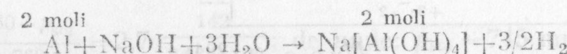
Discutînd relaţia (2) care devine: $m=18{,}666x$ se obţine:

pt. $x=1$; $m=18{,}666$
$x=2$; $m=37{,}332$
$x=3$; $m=56$ Me=Fe etc.

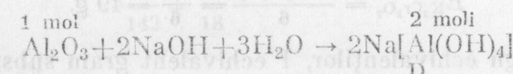
Ecuaţiile reacţiilor vor fi:



$$\underset{A}{Fe_2O_3}+\underset{B}{2Al} \rightarrow \underset{C}{Al_2O_3}+\underset{Me}{2Fe}$$

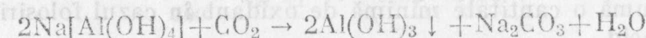


$$\overset{2\ moli}{Al}+NaOH+3H_2O \rightarrow \overset{2\ moli}{Na[Al(OH)_4]}+3/2H_2$$

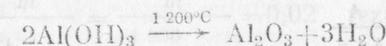


$$\overset{1\ mol}{Al_2O_3}+2NaOH+3H_2O \rightarrow \underset{D}{\overset{2\ moli}{2Na[Al(OH)_4]}}$$

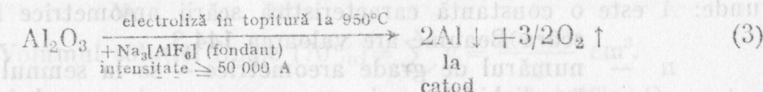
b) Procedeul industrial are la bază următoarele reacţii:



$$2Na[Al(OH)_4]+CO_2 \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow+Na_2CO_3+H_2O$$

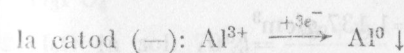


$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{1\,200^\circ C} Al_2O_3+3H_2O$$

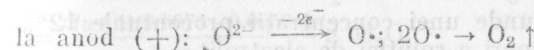


$$Al_2O_3 \xrightarrow[\substack{+Na_3[AlF_6]\ (fondant) \\ intensitate \geq 50\,000\ A}]{electroliză\ în\ topitură\ la\ 950^\circ C} \underset{\substack{la \\ catod}}{2Al\downarrow}+3/2O_2\uparrow \qquad (3)$$

Mecanismul desfăşurării reacţiei de electroliză (3) este:



la catod (—): $Al^{3+} \xrightarrow{+3e^-} Al^0\downarrow$

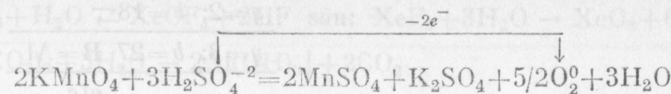


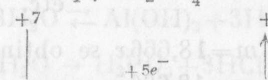
la anod (+): $O^{2-} \xrightarrow{-2e^-} O\cdot;\ 2O\cdot \rightarrow O_2\uparrow$

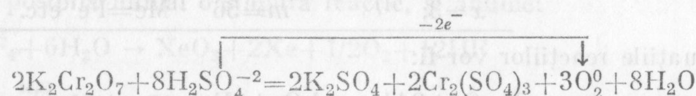
36. Conform anexei 9 calculăm următoarele călduri necesare la hidratare:

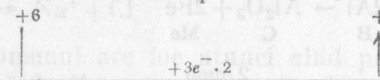
— pentru $BaCl_2$: $\Delta H_1=-2{,}07-(+4{,}92)=-6{,}99$ kcal/mol.
— pentru $Ba(OH)_2$: $\Delta H_2=-11{,}78-(+14{,}5)=-26{,}28$ kcal/mol.
— pentru $Al_2(SO_4)_3$: $\Delta H_3=-126-(-6{,}8)=-119{,}2$ kcal/mol.
— pentru CH_3COONa: $\Delta H_4=-3{,}87-(+4{,}6)=-8{,}47$ kcal/mol.

37. Ecuațiile reacțiilor sînt următoarele:









Conform legii echivalenților, 1 echivalent gram substanță organică reacționează cu un echivalent gram oxidant. Cum în mediu acid echivalentul permanganatului este mai mic decît cel al bicromatului, rezultă că se consumă o cantitate minimă de oxidant în cazul folosirii $KMnO_4$ în mediu acid.

38. $\rho_{sol\ NaOH}=\frac{A}{A\pm n}$

unde: A este o constantă caracteristică scării areometrice iar pentru scara Beaumé are valoarea 144,3.

n — numărul de grade areometrice – se ia semnul (+) pentru lichidele mai ușoare ca apa și semnul (—) pentru lichidele mai grele ca apa; în cazul nostru $n=-17$

$$\rho_{sol\ NaOH}=\frac{144,3}{144,3-17}=1,137\ g/cm^3$$

Această densitate corespunde unei concentrații procentuale 12%. $\Delta p'$=scăderea presiunii de vapori a soluției de electrolit

$$\Delta p'=760-706=54\ mm\ Hg.$$

Soluția de NaOH (cele 100 g) conține $\begin{cases} 12\ g\ NaOH\ \text{respectiv} \\ 0,3\ \text{moli}\ NaOH \\ 88\ g\ H_2O\ \text{respectiv} \\ 4,89\ \text{moli}\ H_2O \end{cases}$

Δp=scăderea teoretică a presiunii de vapori.

$$\Delta p=760\frac{0,3}{4,89}=46,62\ mm\ Hg.$$

Coeficientul izotonic i al soluției va fi: $i=\frac{\Delta p'}{\Delta p}=\frac{54}{46,62}=1,11$

Gradul de disociere aparent α, va fi: $\alpha=\frac{i-1}{n-1}=\frac{1,11-1}{2-1}=0,11.$

39. $\frac{p_0-p_{sol}}{p_0}=i\cdot x_2$ (1)

$$i=1-\alpha+\nu\alpha=1-0,85+0,85\cdot 3=2,7.$$

Înlocuind în relația (1) rezultă:

$$\frac{760-p_{sol}}{760}=2,7\frac{\frac{5,6}{142}}{\frac{5,6}{142}+\frac{100}{18}};\ \text{de unde: } p_{sol}=745\ mm\ Hg.$$

40. $\frac{\Delta p}{p_0}=x_2$

$$\frac{2}{100}=x_2;\ x_1=1-0,02=0,98$$

$x_2=\frac{n_2}{n_2+n_1}=\frac{m}{\frac{m_1}{M_1}+m}=\frac{m}{\frac{1000}{18}+m}=0,02$ rezultă: $m=1,1337$

41. Volumul soluției finale (70%)$=\sum n=\frac{n(n+1)}{2}$ cm^3.

Nr. moli H_3PO_4 în sol. 70%$=\sum n^2\cdot 10^{-3}=\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}10^{-3}$moli H_3PO_4

H_2O în sol. 70%$=\frac{n(n+1)}{2}-\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}\cdot 98\cdot 10^{-3}=$
$=\frac{n(n+1)(0,9673-0,0653n)}{2}$ g H_2O.

Molalitatea soluției finale se calculează astfel:

$\frac{n(n+1)(0,9673-0,0653n)}{2}$ g H_2O .... $\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}\cdot 10^{-3}$ moli H_3PO_4

1 000 g H_2O .... m_0

$m_0=\frac{2n+1}{3(0,9673-0,0653n)}$ moli H_2PO_4/1 000 g apă.

Se determină valoarea lui n în felul următor:

$\frac{n(n+1)}{2}$ g soluție 70% .... $\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}\cdot 98\cdot 10^{-3}$ H_3PO_4

100 g .... 70 g.

De aici rezultă: $n=10{,}21$; se consideră $n\approx 10$.

Introducînd valoarea lui n în expresia molalității m_0, rezultă: $m_0=22{,}2717$ moli H_3PO_4/1 000 g apă.

$$\Delta t = K_e\cdot m_0;\ \Delta t=0{,}52\cdot 22{,}2717=11{,}5813°C,\ \text{iar}\ t_f=111{,}5813°C.$$

$$\alpha\%=7\cdot 10=70\%.$$

$$i=1-\alpha+\gamma\alpha=1-0{,}7+4\cdot 0{,}7=3{,}1.$$

Fracția molară a H_3PO_4 în soluție: $x_{H_3PO_4}=\frac{70/98}{\frac{70}{98}+\frac{30}{18}}=0{,}3.$

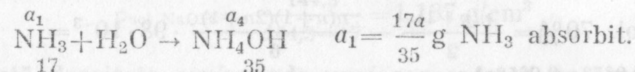
Conform legii lui Raoult: $\frac{p_0-p_{sol}}{p_0}=i\cdot x_{H_3PO_4}$

rezultă: $\frac{760-p_{sol}}{760}=3{,}1\cdot 0{,}3$; de unde $p_{sol}=53{,}2$ mm Hg.

42. a) Notații: a — cantitatea (g) de NaCl care se găsește în saramura amoniacală;
b — cantitatea (g) de NH_4OH care se găsește în saramura amoniacală.

Fracția molară a solutului (NaCl) în saramura amoniacală va fi:

$$\frac{\frac{a}{58{,}5}}{\frac{a}{58{,}5}+\frac{b}{35}}=0{,}167 \qquad (1)$$



$$\underset{17}{\overset{a_1}{NH_3}}+H_2O \to \underset{35}{\overset{a_4}{NH_4OH}} \qquad a_1=\frac{17a}{35}\ \text{g}\ NH_3\ \text{absorbit.}$$

Dacă: $V_{sol}=M_{sol}$ ($\rho=1$ g/cm³) atunci:

$a+b-\frac{17a}{35}$ g saramură au absorbit .... $\frac{17a}{35}$ g NH_3

100 g .... 57,24 g.

$$\frac{a+b-\frac{17a}{35}}{100}=\frac{\frac{17a}{35}}{57{,}24} \qquad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) formăm un sistem care are soluția:

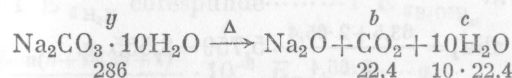
$a=117$ g NaCl și $b=350$ g NH_4OH.

Masa saramurii neutre (de concentrație x%) este: 297 g, iar

$$x\%=\frac{117}{297}\cdot 100=39{,}39\%.$$

b) Conform reacției de mai sus, unui mol de apă îi corespunde un mol de NH_4OH. De aceea, fracțiile molare ale solutului (NaCl) în cele două saramuri sînt egale.

c) Ecuația reacției de descompunere a $Na_2CO_3\cdot 10H_2O$ este:



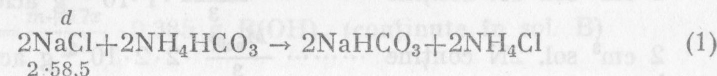
$$\underset{286}{\overset{y}{Na_2CO_3\cdot 10H_2O}} \xrightarrow{\Delta} Na_2O+\underset{22{,}4}{\overset{b}{CO_2}}+\underset{10\cdot 22{,}4}{\overset{c}{10H_2O}}$$

$$b=\frac{22{,}4y}{286}\ \text{l}\ CO_2;\quad c=\frac{10\cdot 22{,}4y}{286}\ \text{l}\ H_2O.$$

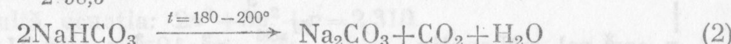
$$\frac{pV}{T}=\frac{p_0V_0}{T_0}\Rightarrow V_0=V\frac{p\cdot T_0}{p_0\cdot T}=1{,}352\ \frac{1\,520\cdot 273}{760\cdot 300}=2{,}461\ \text{l}.$$

Din relația: $\frac{11\cdot 22{,}4}{286}y=2{,}461$ rezultă: $y=2{,}86$ $Na_2CO_3\cdot 10H_2O$.

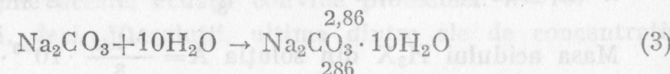
Procedeul Solvay are la bază următoarele reacții:



$$\underset{2\cdot 58{,}5}{\overset{d}{2NaCl}}+2NH_4HCO_3 \to 2NaHCO_3+2NH_4Cl \qquad (1)$$



$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t=180-200°} Na_2CO_3+CO_2+H_2O \qquad (2)$$



$$Na_2CO_3+10H_2O \to \underset{286}{\overset{2{,}86}{Na_2CO_3\cdot 10H_2O}} \qquad (3)$$

Din reacțiile (1)—(3) rezultă: $d=1{,}17$ g NaCl. Această cantitate de NaCl este conținută în: $\frac{100}{39{,}39}\cdot 1{,}17=2{,}97$ g saramură neutră.

d) În procedeul Solvay absorbția amoniacului este faza premergătoare absorbției bioxidului de carbon. Această ordine este absolut necesară, deoarece CO_2-ul este foarte puțin solubil în saramura neutră, în schimb foarte solubil în saramura amoniacală.

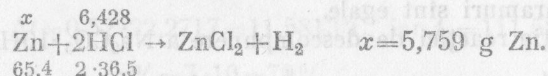
43. m g sol. 1%$+m$ g $H_2O\Rightarrow 2m$ g sol. care conține $0{,}01m$ g HCl pur.
$2m$ g sol.$+2m$ g sol. 2%$\Rightarrow 4m$ g sol. care conține 0,05 m g HCl pur.
$4m$ g sol.$+4m$ g $H_2O\Rightarrow 8m$ g sol. care conține $0{,}05m$ g HCl pur ș.a.m.d.
65 536m g sol.$+$65 536m g $H_2O\Rightarrow$ 131 072m g sol. care conține: 3 777,73m g HCl pur.

131 072m g sol.+131 072m g sol. 10% ⇒ 262 144m g sol. care conţine: 16 851,93m g HCl pur.

Soluţia A va avea concentraţia:

$$\%\ \text{HCl}=\frac{16\,851{,}93m}{262\,144m}\cdot 100=6{,}428\,\%.$$

Ecuaţia reacţiei aliajului, ţinînd cont că Cu nu reacţionează cu HCl, este:



$$\underset{65{,}4}{\overset{x}{\text{Zn}}}+\underset{2\cdot 36{,}5}{\overset{6{,}428}{2\text{HCl}}}\rightarrow \text{ZnCl}_2+\text{H}_2 \qquad x=5{,}759 \text{ g Zn.}$$

Masa Cu—Zn pur în aliaj$=\frac{63{,}5+2\cdot 65{,}4}{2\cdot 65{,}4}\cdot 5{,}759=8{,}555$ g.

Masa aliajului (impur)$=\frac{100}{99}\cdot 8{,}555=8{,}641$ g.

Compoziţia aliajului va fi: $\frac{5{,}759}{8{,}641}\cdot 100=66{,}647\%$ Zn, 32,353% Cu şi 1% impurităţi.

44. a) Volumul soluţiei A preparate$=1+2+\dots+n=\frac{n(n+1)}{2}$ cm³

1 cm³ sol. 1N conţine .... $\frac{M_{\text{acid}}}{3}\cdot 1\cdot 10^{-3}$ g acid H_3X

2 cm³ sol. 2N conţine .... $\frac{M_{\text{acid}}}{3}\cdot 2\cdot 2\cdot 10^{-3}$ g acid H_3X

⋮

n cm³ sol. nN conţin .... $\frac{M_{\text{acid}}}{3}\cdot n^2\cdot 10^{-3}$ g acid H_3X

Masa acidului H_3X din soluţia A$=\frac{M_{\text{acid}}}{3}\cdot 10^{-3}\cdot \Sigma n^2=$

$$=\frac{M_{\text{acid}}}{3}\cdot 10^{-3}\cdot\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}\text{ g } H_3X$$

respectiv: $\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}\cdot 10^{-3}$ echivalenţi g H_3X.

Normalitatea soluţiei A (n_0) este:

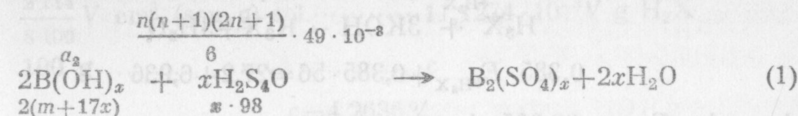
$\frac{n(n+1)}{2}$ cm³ soluţie ...... conţin ...... $\frac{M_{\text{acid}}}{3}\,10^{-3}\,\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}$ g H_3X

1 000 cm³ .... a_1

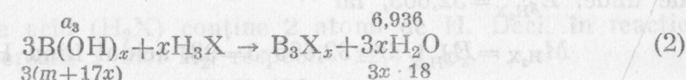
$$a_1=\frac{M_{\text{acid}}}{3}\cdot\frac{2n+1}{3}\text{ g } H_3X/\text{l}$$

$$n_0=\frac{2n+1}{3}\text{ vali } H_3X/\text{l}.$$

Notînd cu $B(OH)_x$ formula bazei folosită la neutralizare, scriem ecuaţiile reacţiilor:



$$\underset{2(m+17x)}{\overset{a_2}{2\text{B(OH)}_x}} + \underset{x\cdot 98}{\overset{\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}\cdot 49\cdot 10^{-3}}{x\text{H}_2\text{S}_4\text{O}}} \longrightarrow \text{B}_2(\text{SO}_4)_x+2x\text{H}_2\text{O} \qquad (1)$$



$$\underset{3(m+17x)}{\overset{a_3}{3\text{B(OH)}_x}}+x\text{H}_3\text{X}\rightarrow \text{B}_3\text{X}_x+\underset{3x\cdot 18}{\overset{6{,}936}{3x\text{H}_2\text{O}}} \qquad (2)$$

La 1 E_{gH_3X} corespunde......... 1 $E_{gB(OH)_x}$ .... 1 $E_{gH_2SO_4}$

$\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}\cdot 10^{-3}\,E_{gH_3X}$ .... a_4

$$a_4=\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}\cdot 10^{-3}\text{ echivalenţi gram } H_2SO_4.$$

Din reacţiile (1) şi (2) rezultă:

$$a_2=\frac{(m+17x)\cdot n(n+1)(2n+1)}{6x}\cdot 10^{-3}\text{ g } B(OH)_x \text{ (conţinute în sol. B)}$$

$$a_3=\frac{m+17x}{x}\cdot 0{,}385\text{ g } B(OH)_x \text{ (conţinute în sol. B)}$$

$a_2=a_3$, rezultă ecuaţia: $2n^3+3n^2+n=2\,310$.

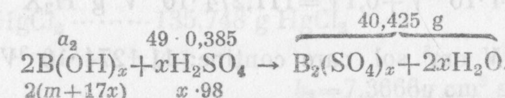
Dintre soluţiile acestei ecuaţii convine problemei: $n=10$.

Se amestecă, deci, 10 soluţii, ultima dintre ele de concentraţie 10N.

Normalitatea sol. A: $n_0=7$ vali/l, iar molaritatea acesteia: $m_0=2{,}(3)$ mol/l.

Normalitatea sol. B: $n_0'=14$ vali/l, iar pentru a afla molaritatea sol. B trebuie să identificăm $B(OH)_x$ (vezi pct. b).

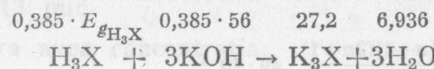
b), c) Nr. echiv. gram H_3X din sol. A$=\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}\cdot 10^{-3}=0{,}385$



$$\underset{2(m+17x)}{\overset{a_2}{2\text{B(OH)}_x}}+\underset{x\cdot 98}{\overset{49\cdot 0{,}385}{x\text{H}_2\text{SO}_4}}\rightarrow \overbrace{\text{B}_2(\text{SO}_4)_x+2x\text{H}_2\text{O}}^{40{,}425\text{ g}}.$$

$$a_2=40{,}425-49\cdot 0{,}385=\boxed{21{,}56=\frac{2(m+17x)\cdot 49\cdot 0{,}385}{x\cdot 98}}$$

De aici rezultă: $m=39x$. Pentru $x=1$; $m=39$, iar $B(OH)_x$ este KOH



$$\underset{H_3X}{0{,}385\cdot E_{g_{H_3X}}} + \underset{3KOH}{0{,}385\cdot 56} \rightarrow \underset{K_3X}{27{,}2} + \underset{3H_2O}{6{,}936}$$

$$0{,}385\cdot E_{g_{H_3X}}+0{,}385\cdot 56=27{,}2+6{,}936$$

de unde: $E_{g_{H_3X}}=32{,}665$, iar

$$M_{H_3X}=E_{g_{H_3X}}\cdot 3=32{,}665\cdot 3=98,$$ acidul fiind H_3PO_4.

a) continuare:

Molaritatea sol. B $m'_0=14$ moli KOH/l.

Calculul concentrației pentru celelalte soluții se efectuează analog cu indicațiile de la cap. 2.4.

45. V cm³ sol. 1%+V cm³ H_2O=$2V$ cm³ sol. care conține: $0{,}01V$ g H_2X

$\frac{2V}{1}$ cm³ sol.+V cm³ sol. 2%=$3V$ cm³ sol. care conține: $0{,}01+0{,}02V=0{,}03V$ g H_2X.

:

$\frac{67}{180}V$ cm³ sol.+V cm³ sol. 9%=$\frac{247}{180}V$ cm³ sol. care conține:

$101{,}466\cdot 10^{-3}V$ g H_2X

$\frac{247}{180}V$ cm³ sol.+$\frac{247}{180}\cdot V$ cm³ H_2O=$\frac{494}{180}V$ cm³ sol. care conține:

$101{,}466\cdot 10^{-3}V$ g H_2X

$\frac{494}{180\cdot 9}=\frac{247}{810}V$ cm³ sol. care conține: $11{,}274\cdot 10^{-3}V$ g H_2X

$\frac{247}{810}V+V$ cm³ sol. 10%=$\frac{1\,057}{810}V$ cm³ sol. care conține:

$11{,}274\cdot 10^{-3}V+0{,}1V=111{,}274\cdot 10^{-3}V$ g H_2X

$\frac{1\,057}{810\cdot 10}V=\frac{1\,057}{8\,100}V$ cm³ sol. care conține: $11{,}1274\cdot 10^{-3}V$ g H_2X

$\frac{1\,057}{8\,100}V+\frac{1\,057}{8\,100}V$ cm³ H_2O=$\frac{2\,114}{8\,100}V$ cm³ sol. care conține:

$11{,}1274\cdot 10^{-3}V$ g H_2X

Concentrația soluției de H_2X (c%) este:

$\frac{2\,114}{8\,100}V$ cm³ (sau g) sol. .... $11{,}1274\cdot 10^{-3}V$ g H_2X

100 g c

$c=4{,}2636$%

Molecula de acid (H_2X) conține 2 atomi de H. Deci, în reacție 1 mol H_2X eliberează 1 mol H_2, respectiv 22,4 l H_2.

Aflăm masa moleculară a H_2X (M_{H_2X}):

0,97454 l H_2 .... 4,2636 g H_2X

22,4 l H_2 .... M_{H_2X}

$M_{H_2X}=98$. Formula lui H_2X este H_2SO_4 (acidul sulfuric).

46. Reacții induse=reacții la care viteza de reacție este modificată din cauza altei reacții.

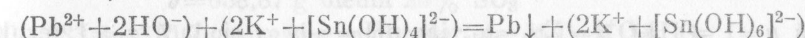
Sărurile de plumb și stanitul alcalin dau o reacție indusă cu sărurile de bismut, acestea sînt reduse la bismut metalic, inducînd și reducerea Pb^{2+} la Pb metalic:

— reacția inductoare:



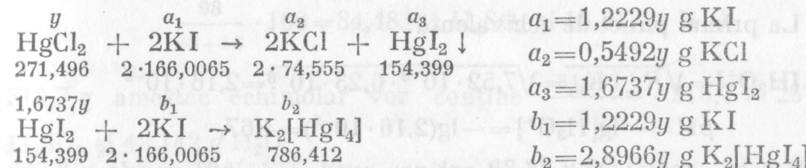
$$2(Bi^{3+}+3HO^-)+3(2K^++[Sn(OH)_4]^{2-})=2Bi\downarrow+3(2K^++[Sn(OH)_6]^{2-})$$

— reacția indusă:



$$(Pb^{2+}+2HO^-)+(2K^++[Sn(OH)_4]^{2-})=Pb\downarrow+(2K^++[Sn(OH)_6]^{2-})$$

47. Notație: y=cantitatea de $HgCl_2$ introdusă în reacție.



$$\underset{271{,}496}{\overset{y}{HgCl_2}} + \underset{2\cdot 166{,}0065}{\overset{a_1}{2KI}} \rightarrow \underset{2\cdot 74{,}555}{\overset{a_2}{2KCl}} + \underset{154{,}399}{\overset{a_3}{HgI_2\downarrow}}$$

$a_1=1{,}2229y$ g KI

$a_2=0{,}5492y$ g KCl

$a_3=1{,}6737y$ g HgI_2

$$\underset{154{,}399}{\overset{1{,}6737y}{HgI_2}} + \underset{2\cdot 166{,}0065}{\overset{b_1}{2KI}} \rightarrow \underset{786{,}412}{\overset{b_2}{K_2[HgI_4]}}$$

$b_1=1{,}2229y$ g KI

$b_2=2{,}8966y$ g $K_2[HgI_4]$

$a_1+b_1=2{,}4458y$ g KI

1 000 cm³ sol. $HgCl_2$ .... 135,748 g $HgCl_2$

b_3 cm³ .... y g

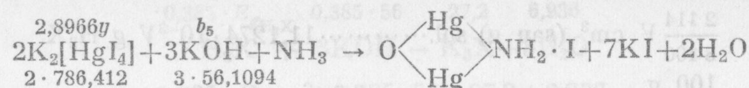
$b_3=7{,}3666y$ cm³ sol. $HgCl_2$

1 000 cm³ sol. KI .... 166,0065 g KI

b_4 cm³ .... $2{,}4458y$ g

$b_4=14{,}7331y$ cm³ sol. KI

Volumul soluţiei limpezi este: $b_3+b_4=22{,}0997y$ cm³.



$$\underset{2\cdot 786{,}412}{\overset{2{,}8966y}{2K_2[HgI_4]}}+\underset{3\cdot 56{,}1094}{\overset{b_5}{3KOH}}+NH_3 \rightarrow O\langle{}^{Hg}_{Hg}\rangle NH_2\cdot I+7KI+2H_2O$$

$b_5=0{,}31y$ g KOH conţine soluţia limpede.

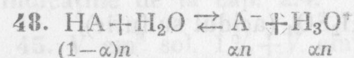
Se calculează normalitatea soluţiei de KOH (notată cu x):

22,0997y cm³ sol. KOH .... 0,31y g KOH

1 000 cm³ .... $x\cdot 56{,}1094$ g

de unde: $x=0{,}25$.

Deci, soluţia de KOH are normalitatea N/4.



48. $\underset{(1-\alpha)n}{HA}+H_2O \rightleftarrows \underset{\alpha n}{A^-}+\underset{\alpha n}{H_3O^+}$

$$K_a=\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}=\frac{\alpha^2 n}{1-\alpha}$$

$$[H_3O^+]=\frac{[HA]\dfrac{\alpha^2 n}{1-\alpha}}{[A^-]}=\frac{(1-\alpha)n\dfrac{\alpha^2 n}{1-\alpha}}{\alpha n}=\alpha n$$

$$[H_3O^+]=\sum n\,\frac{\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_n}{n}=\sum(\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_n)$$

Dacă $n=1 \Rightarrow [H_3O^+]=\Sigma\alpha_1=\alpha_1$, iar $pH=-\lg\alpha_1$ şi dacă $\alpha_1=1$ rezultă: pH=0 (soluţia este puternic acidă).

49. La primul punct de echivalenţă:

$$[H_3O^+]=\sqrt{K_{a_1}\cdot K_{a_2}}=\sqrt{7{,}52\cdot 10^{-3}\cdot 6{,}23\cdot 10^{-8}}=2{,}16\cdot 10^{-5}$$

$$pH=-\lg[H_3O^+]=-\lg(2{,}16\cdot 10^{-5})=4{,}67.$$

La al doilea punct de echivalenţă:

$$[H_3O^+]=\sqrt{K_{a_2}\cdot K_{a_3}}=\sqrt{6{,}23\cdot 10^{-8}\cdot 1{,}3\cdot 10^{-12}}=2{,}85\cdot 10^{-10}$$

$$pH=-\lg[H_3O^+]=-\lg(2{,}85\cdot 10^{-10})=9{,}55.$$

Titrarea se face în prezenţă de indicator roşu de metil (cu domeniu de viraj 4,4–6,2) cînd se titrează acidul fosforic, apoi în prezenţă de fenolftaleină (cu domeniu de viraj 8,3–10) cînd se va titra cantitatea totală de fosfat biacid de sodiu.

50. 683,3 g oleum 10% SO_3 conţin $\begin{cases}\frac{10}{100}\cdot 683{,}3=68{,}33 \text{ g } SO_3 \text{ liber}\\ 614{,}97 \text{ g } H_2SO_4 \text{ ce provine din:}\end{cases}$

$$\begin{cases}\frac{80}{98}\cdot 614{,}97=502{,}016 \text{ g } SO_3 \text{ legat}\\ 112{,}954 \text{ g } H_2O\end{cases}$$

a g H_2SO_4 70% conţin: $\begin{cases}0{,}7a \text{ g } H_2SO_4 \text{ ce provine din: } \begin{cases}0{,}571a \text{ g } SO_3 \text{ legat}\\ 0{,}129a \text{ g } H_2O\end{cases}\\ 0{,}3a \text{ g } H_2O\end{cases}$

b g oleum 20% SO_3 conţin: $\begin{cases}0{,}2\,b \text{ g } SO_3\\ 0{,}8b \text{ g } H_2SO_4 \text{ ce provine din:}\end{cases}$

$$\begin{cases}0{,}653b \text{ g } SO_3 \text{ legat}\\ 0{,}147b \text{ g } H_2O\end{cases}$$

Făcînd bilanţul pe SO_3 şi H_2O se obţine un sistem de două ecuaţii cu două necunoscute (a şi b):

$$\begin{cases}68{,}33+502{,}016=0{,}571a+0{,}2b+0{,}653b\\ 112{,}954=0{,}129a+0{,}3a+0{,}147b\end{cases}$$

care are soluţia: $a=44{,}43$ g sol H_2SO_4 70%

$b=638{,}87$ g oleum 20% SO_3

1 000−683,3=316,7 g amestec echimolar de H_2O şi H_2SO_4.

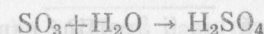
Compoziţia (% greut.) amestecului echimolar este:

$$\frac{98}{98+18}\cdot 100=84{,}483\%\ H_2SO_4 \text{ şi } 15{,}517\%\ H_2O$$

316,7 g amestec echimolar vor conţine $\frac{84{,}483}{100}\cdot 316{,}7=267{,}558$ g H_2SO_4 şi 49,142 g H_2O

683,3 g oleum 10% SO_3 liber conţine 68,33 g SO_3 liber. Această cantitate de SO_3 va reacţiona cu apa conţinută în amestecul echimolar (49,142 g).

Determinăm care din cele două substanţe (SO_3 sau H_2O) este în exces.

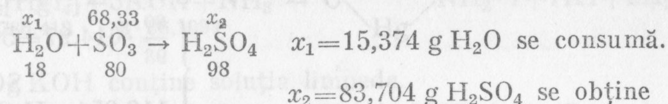


$$SO_3+H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Raport stoichiometric: $\frac{80}{18}=4{,}444$

Raport practic: $\frac{68{,}33}{49{,}142}=1{,}39$

$1{,}39<4{,}444 \Rightarrow H_2O$ în exces. Se lucrează cu SO_3



$$\underset{18}{\overset{x_1}{H_2O}}+\underset{80}{\overset{68{,}33}{SO_3}} \rightarrow \underset{98}{\overset{x_2}{H_2SO_4}} \quad x_1=15{,}374 \text{ g } H_2O \text{ se consumă.}$$

$x_2=83{,}704$ g H_2SO_4 se obține

Apă rămasă în soluție$=49{,}142-15{,}374=33{,}768$ g.

Soluția finală va conține: $614{,}97+83{,}704+267{,}558=966{,}232$ g H_2SO_4 pur

33,768 g H_2O

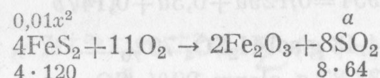
Masa soluției$=1\,000$ g.

Concentrația soluției de H_2SO_4 va fi: $\%\ H_2SO_4=\frac{966{,}232}{1\,000}\cdot 100=$ $=96{,}623\%$.

51. 100 g oleum 20% SO_3 conține $\begin{cases} 20 \text{ g } SO_3 \\ 80 \text{ g } H_2SO_4 \text{ care provine} \end{cases}$

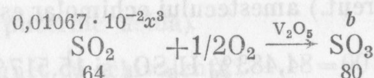
din: $\begin{cases} 65{,}306 \text{ g } SO_3 \text{ legat} \\ 14{,}694 \text{ g } H_2O \end{cases}$

Total SO_3 în oleum$=20+65{,}306=85{,}306$ g.



$$\underset{4\cdot 120}{\overset{0{,}01x^2}{4FeS_2}}+11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3+\underset{8\cdot 64}{\overset{a}{8SO_2}}$$

$a=0{,}01067x^2$ g SO_2 la $\eta=100\%$, iar la $\eta=x\%$: $0{,}01067\cdot 10^{-2}x^3$ g SO_2



$$\underset{64}{\overset{0{,}01067\cdot 10^{-2}x^3}{SO_2}}+1/2O_2 \xrightarrow{V_2O_5} \underset{80}{\overset{b}{SO_3}}$$

$b=1{,}3338\cdot 10^{-4}x^3$ g SO_3 la $\eta=100\%$, iar la $\eta=x\%$: $1{,}3338\cdot 10^{-6}x^4$ g SO_3

$SO_3+H_2O \rightarrow$ oleum cu 20% SO_3 liber.

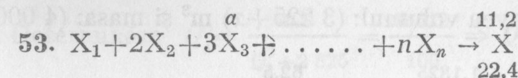
Cantitatea de SO_3 care se regăsește în oleumul cu 20% SO_3, va fi:

$1{,}3338\cdot 10^{-8}x^5$ g SO_3 corespunzătoare la $\frac{100}{85{,}306}\cdot 1{,}3338\cdot 10^{-8}\cdot x^5=$

$=1{,}5685\cdot 10^{-8}x^5$ g oleum 20% SO_3.

Cum $0<x\leqslant 100$, intervalul căruia îi aparține cantitatea de oleum va fi: (0, 156,85].

52. Se rezolvă analog cu problemele 50 și 51.



$$\textbf{53. } X_1+2X_2+3X_3+\ldots\ldots+\overset{a}{nX_n} \rightarrow \underset{22{,}4}{\overset{11{,}2}{X}}$$

$$1+2+3+\ldots+n=\frac{n(n+1)}{2}$$

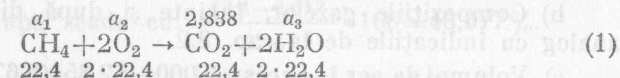
$a=0{,}25n(n+1)$ kmoli produși gazoși— respectiv: $0{,}25\cdot 22{,}4n(n+1)$ m³.

Volumul produșilor gazoși$=218-50=168$ m³.

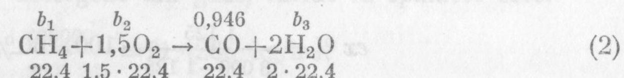
Din egalitatea: $0{,}25\cdot 22{,}4n(n+1)=168$, rezultă: $n=5$.

54. a) Luăm în lucru 100 kg gaze calde. Ele conțin: $\frac{1{,}1825}{28}\cdot$ $\cdot 22{,}4=0{,}946$ m³ CO, respectiv: $0{,}946\cdot 3=2{,}838$ m³ CO_2.

Din reacțiile (1) și (2):



$$\underset{22{,}4}{\overset{a_1}{CH_4}}+\underset{2\cdot 22{,}4}{\overset{a_2}{2O_2}} \rightarrow \underset{22{,}4}{\overset{2{,}838}{CO_2}}+\underset{2\cdot 22{,}4}{\overset{a_3}{2H_2O}} \qquad (1)$$



$$\underset{22{,}4}{\overset{b_1}{CH_4}}+\underset{1{,}5\cdot 22{,}4}{\overset{b_2}{1{,}5O_2}} \rightarrow \underset{22{,}4}{\overset{0{,}946}{CO}}+\underset{2\cdot 22{,}4}{\overset{b_3}{2H_2O}} \qquad (2)$$

rezultă: $a_1=2{,}838$ m³ CH_4 și $b_1=0{,}946$ m³ CH_4
$a_2=5{,}676$ m³ O_2 și $b_2=1{,}419$ m³ O_2
$a_3=5{,}676$ m³ H_2O (vap.) și $b_3=1{,}892$ m³ H_2O (vap.)

Volumul de CH_4 supus combustiei (ptr. obținerea a 100 kg gaze calde) este: $2{,}838+0{,}946=3{,}784$ m³.
dar, trebuia supus combustiei un volum de 200 m³ CH_4
deci, cantitățile obținute pînă acum se vor amplifica cu: $\frac{200}{3{,}784}=52{,}854$

Deci, înainte de diluare, gazele vor conține:

$52{,}854\cdot 2{,}838=150$ m³ CO_2 sau 294,6429 kg CO_2

50 m³ CO sau 62,5 kg CO

$52{,}854(5{,}676+1{,}892)=400$ m³ H_2O (vap.), sau 321,4286 kg H_2O

$\frac{3\,000}{5}-52{,}854(5{,}676+1{,}419)=225$ m³ O_2, sau 321,4286 kg O_2

$\frac{3\,000}{5}\cdot 4=2\,400$ m³ N_2 sau 3 000 kg N_2

Total$=3\,225$ m³ gaze, respectiv: 4 000 kg gaze

$\bar{M}_{aer}=\frac{20}{100}\cdot 32+\frac{80}{100}\cdot 28=28{,}8$; $\bar{\rho}_{aer}=\frac{28{,}8}{22{,}4}=1{,}2857$ kg/m³.

După diluare, gazele vor avea volumul: $(3\,225+x)$ m³ şi masa: $(4\,000+$ $+1,2857x)$ kg.

Se poate scrie egalitatea: $\frac{1,1825}{100}=\frac{62,5}{4\,000+1,2857x}$

de unde: $x \cong 1\,000$ m³ aer secundar

Volumul (respectiv debitul) la 460°C va fi:

$$Q_1=\frac{3\,225\cdot 733}{273}=8\,659,066 \text{ m}^3/\text{h}$$

Volumul (respectiv debitul) la 270°C va fi:

$$Q_2=\frac{4\,225\cdot 543}{273}=8\,403,5714 \text{ m}^3/\text{h}$$

b) Compoziţiile gazelor, înainte şi după diluare se vor calcula analog cu indicaţiile de la cap. 2.2.

c) Volumul de aer în exces$=3\,000-52,854(5,676+1,419)5=1\,125$ m³

$$ex\,\%=\frac{1\,125}{3\,000-1\,125}\cdot 100=60\,\%$$

$$\frac{\text{Aer primar}}{\text{Aer secundar}}=\frac{3\,000}{1\,000}=3:1$$

d) $\frac{74,81}{100}\cdot 200=149,62$ m³ CH_4 pur

Volumul de aer consumat la ardere$=149,62\cdot 2\cdot 5=1\,496,2$ m³.

Excesul de aer$=3\,000-1\,496,2=1\,503,8$ m³.

$$ex\,\%=\frac{1\,503,8}{1\,496,2}\cdot 100=100,508\,\%.$$

55. a) $Q_2^0=6\,050$ Nm³/h

$Q_4^0=7\,256,35$ Nm³/h

$Q_4^0-Q_2^0=7\,256,35-6\,050=1\,206,35$ Nm³/h

Vol. H_2O conţinută în $Q_2^0=\frac{6,612}{100}\cdot 6\,050=400$ Nm³/h

Vol. H_2O conţinută în $Q_4^0=1\,206,35+400=1\,606,35$ Nm³/h

Debitul de gaz recirculat$=7\,256,35-1\,606,35=2\,825$ Nm³/h.

Deci: $Q_3=\frac{2\,825\cdot 293}{273}=3\,031,96$ m³/h

Determinăm $\frac{400}{Q_1^0+2\,825}=\frac{6,612}{100} \Rightarrow Q_1^0=3\,225$ Nm³/h,

iar: $Q_1=\frac{3\,225\cdot 673}{273}=7\,950,275$ m³/h şi conţine: $\frac{400}{3\,225}\cdot 100=12,4\,\%$ H_2O.

kg H_2O în $Q_4^0=\frac{1\,606,35}{22,4}\cdot 18=1\,290,817$ kg/h H_2O.

kg detergent în $Q_4=2,8\cdot 14\,433=40,412$ kg/h.

$Q_{sol.}=1\,290,817+40,412=1\,331,229$ kg/h.

Concentraţia soluţiei de detergent $C\%=\frac{40,412}{1\,331,229}\cdot 100=3,036\,\%$.

b) Conţinutul în apă scade cu: $\frac{12,4-6,612}{12,4}\cdot 100=46,677\,\%$.

56. a) Debitul de detergent din gaze, intrat în spălător este:

$$\frac{600000}{350\cdot 24}=71,4286 \text{ kg/h}.$$

Debitul de detergent ieşit din spălător$=0,2\cdot 6\,100=1,22$ kg/h.

Detergentul dizolvat în soluţia 5%$=71,4286-1,22=70,2086$ kg/h.

x=cantitatea (kg) apă condensată.

$$\frac{70,2086\cdot 0,98}{70,2086+1\,000+x}=\frac{5}{100}$$

de unde: $x=305,88$ kg apă, respectiv: 380,65 Nm³ H_2O.

Vol. H_2O din gazele ieşite din spălător$=\frac{23,5}{100}\cdot\frac{6\,100\cdot 273}{333}=1\,175,2$ Nm³/h.

Vol. H_2O din gazele intrate în spălător$=1\,175,2+380,65=1\,555,85$ Nm³/h

care la 270°C este: $V=\frac{1\,555,85\cdot 543}{273}=3\,094,6028$ m³/h.

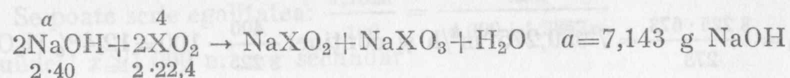
$$\%\,H_2O=\frac{3\,094,6028}{10\,800}\cdot 100=28,654\,\%.$$

$$\text{kg } H_2O/\text{m}^3 \text{ gaz}=\frac{\frac{1\,555,85}{22,4}\cdot 18}{10\,800}=0,1158 \text{ kg } H_2O/\text{m}^3$$

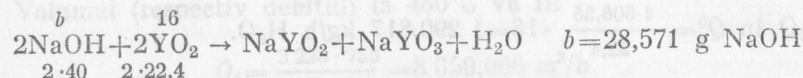
b) $Q_{sol.}=70,2086+1\,000+305,88=1\,376,09$ kg/h.

c) pierderi de detergent$=\frac{1,22\cdot 24\cdot 350}{1\,000}=10,248$ t/an.

57. Amestecul gazos conține: 4 l X_1 și 16 l X_2.
Ecuațiile reacțiilor cu NaOH sînt:



$$\overset{a}{\underset{2\cdot 40}{2NaOH}}+\overset{4}{\underset{2\cdot 22,4}{2XO_2}} \rightarrow NaXO_2+NaXO_3+H_2O \qquad a=7,143 \text{ g NaOH}$$

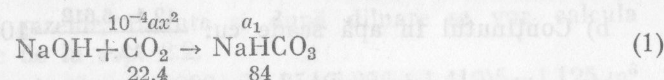


$$\overset{b}{\underset{2\cdot 40}{2NaOH}}+\overset{16}{\underset{2\cdot 22,4}{2YO_2}} \rightarrow NaYO_2+NaYO_3+H_2O \qquad b=28,571 \text{ g NaOH}$$

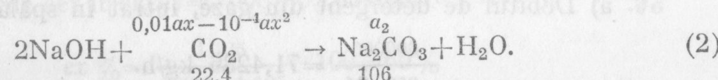
Cantitatea de NaOH consumat$=7,143+28,571=35,714$ g
Excesul de NaOH a fost: $40-35,714=4,286$ g.

58. Se rezolvă analog cu problema 2.

59. Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



$$NaOH+\overset{10^{-4}ax^2}{\underset{22,4}{CO_2}} \rightarrow \overset{a_1}{\underset{84}{NaHCO_3}} \qquad (1)$$



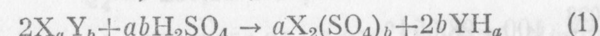
$$2NaOH+\overset{0,01ax-10^{-4}ax^2}{\underset{22,4}{CO_2}} \rightarrow \overset{a_2}{\underset{106}{Na_2CO_3}}+H_2O. \qquad (2)$$

Notație: a — volumul de gaz de sinteză luat în lucru.
Volumul de CO_2 conținut în gazul de sinteză$=0,01ax$ l.
Volumul de CO_2 care se consumă în reacția (1)$=10^{-4}ax^2$ l.

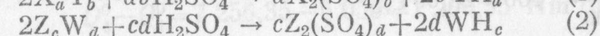
Astfel, din reacțiile (1) și (2) rezultă:
$a_1=3,75\cdot 10^{-4}ax^2$ g $NaHCO_3$
$a_2=4,732\cdot 10^{-2}ax-4,7321\cdot 10^{-4}ax^2$ g Na_2CO_3

Putem scrie egalitatea:
$3,75\cdot 10^{-4}ax^2+4,732\cdot 10^{-2}ax-4,7321\ 10^{-4}ax^2=0,6877a/:a\ (a\neq 0)$
și rezultă ecuația de gradul II: $x^2-481,825x+7002,342=0$ care are ca soluție care convine problemei: $x=15$.

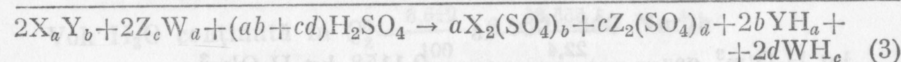
60. Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



$$2X_aY_b+abH_2SO_4 \rightarrow aX_2(SO_4)_b+2bYH_a \qquad (1)$$



$$2Z_cW_d+cdH_2SO_4 \rightarrow cZ_2(SO_4)_d+2dWH_c \qquad (2)$$



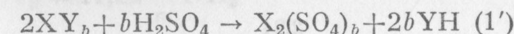
$$2X_aY_b+2Z_cW_d+(ab+cd)H_2SO_4 \rightarrow aX_2(SO_4)_b+cZ_2(SO_4)_d+2bYH_a+2dWH_c \qquad (3)$$

Se obține ecuația (3) care este valabilă doar cînd $\Delta n=0$:

$$2+2+ab+cd=a+c+2b+2d \qquad \text{(I)}$$

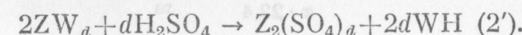
De fapt, din problemă rezultă că a și c sînt egale cu 1.

Ecuațiile (1) și (2) devin:



$$2XY_b+bH_2SO_4 \rightarrow X_2(SO_4)_b+2bYH \ (1')$$

$2+b=1+2b \Rightarrow b=1$

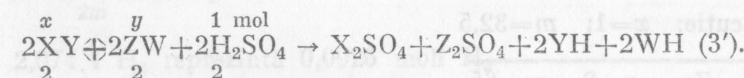


$$2ZW_d+dH_2SO_4 \rightarrow Z_2(SO_4)_d+2dWH \ (2').$$

$2+d=1+2d \Rightarrow d=1.$

Introducînd valorile atribuite literelor a, b, c și d, în relația (I) se verifică egalitatea membrilor acesteia, de unde rezultă că această relație este valabilă.

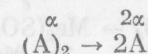
Ecuația (3) devine:



$$\overset{x}{\underset{2}{2XY}}+\overset{y}{\underset{2}{2ZW}}+\overset{1\text{ mol}}{\underset{2}{2H_2SO_4}} \rightarrow X_2SO_4+Z_2SO_4+2YH+2WH \ (3').$$

De aici rezultă: $\frac{X_aY_b}{Z_cW_d}=\frac{x}{y}=1:1$ (amestecul este echimolar).

61. Ecuația reacției de disociere va fi:



$$(A)_2 \rightarrow \overset{2\alpha}{2A} \qquad (\alpha \text{ deasupra lui } (A)_2)$$

Notații: α =gradul de disociere al lui $(A)_2$
M =masa moleculară a gazului $(A)_2$
μ =masa aparentă
n =numărul de moli de $(A)_2$ existenți.

La echilibru amestecul conține: $\begin{cases} (1-\alpha)\ n \text{ moli } (A)_2 \text{ nedisociați} \\ 2\alpha n \text{ moli A rezultați.} \end{cases}$

Masa gaz$=M\cdot n$
Masa amestec$=\mu(1-\alpha+2\alpha)n=\mu n(1+\alpha)$ vezi și problema 32 pct. a).
Conform legii conservării masei putem scrie:

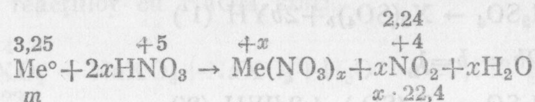
$M\cdot n=\mu n(1+\alpha)/:n \quad (n\neq 0)$

$M=\mu(1+\alpha)=48,421(1+0,9)=92$

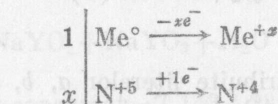
$M_A=\frac{M}{2}=46.$

Un gaz cu această masă, rezultat din reacția dintre un metal și un acid, nu poate fi decît NO_2.
Gazul $(A)_2$ este deci: $(NO_2)_2$ sau N_2O_4.

Acidul este HNO_3. Reacţia cu metalul Me se reprezintă astfel:



$$\underset{m}{\overset{3,25}{Me^\circ}} + 2x\overset{+5}{HNO_3} \rightarrow \overset{+x}{Me(NO_3)_x} + \underset{x\cdot 22,4}{\overset{2,24}{x\overset{+4}{NO_2}}} + xH_2O$$



$$\begin{array}{l|l} 1 & Me^\circ \xrightarrow{-xe^-} Me^{+x} \\ x & N^{+5} \xrightarrow{+1e^-} N^{+4} \end{array}$$

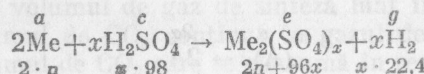
$$\frac{3,25}{m} = \frac{2,24}{x\cdot 22,4} \Rightarrow m = 32,5x.$$

Discuţie: $x=1$; $m=32,5$

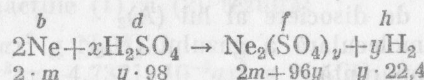
Me = Zn $x=2$; $m=65$

$x=3$; $m=97,5$ etc.

62. a) Ecuaţiile reacţiilor cu H_2SO_4 sînt:



$$\underset{2\cdot n}{\overset{a}{2Me}} + \underset{x\cdot 98}{\overset{c}{xH_2SO_4}} \rightarrow \underset{2n+96x}{\overset{e}{Me_2(SO_4)_x}} + \underset{x\cdot 22,4}{\overset{g}{xH_2}}$$



$$\underset{2\cdot m}{\overset{b}{2Ne}} + \underset{y\cdot 98}{\overset{d}{xH_2SO_4}} \rightarrow \underset{2m+96y}{\overset{f}{Ne_2(SO_4)_y}} + \underset{y\cdot 22,4}{\overset{h}{yH_2}}$$

$$c = 49\frac{ax}{n} \text{ g } H_2SO_4$$

$$c+d = 49\left(a\frac{x}{n} + b\frac{y}{m}\right) \text{ g } H_2SO_4$$

$$d = 49\frac{by}{m} \text{ g } H_2SO_4$$

$$\text{Apa din soluţia de acid} = \frac{35}{65}\cdot 49\left(a\frac{x}{n} + b\frac{y}{m}\right) = 26,385\left(a\frac{x}{n} + b\frac{y}{m}\right)$$

$$e = a + 48\frac{x}{n} \text{ g } Me_2(SO_4)_x$$

$$f = b + 48\frac{y}{m} \text{ g } Ne_2(SO_4)_y$$

$$e+f = a+b+48\left(\frac{x}{n} + \frac{y}{m}\right) \text{ g sulfaţi}$$

$$g = 11,2a\frac{x}{n} \text{ l } H_2$$

$$h = 11,2b\frac{y}{m} \text{ l } H_2$$

$$g+h = 11,2\left(a\frac{x}{n} + b\frac{y}{m}\right) \text{ l } H_2$$

$$g' = \frac{ax}{2n} \text{ moli } H_2$$

$$h' = \frac{by}{2m} \text{ moli } H_2$$

2,074 l H_2 reprezintă 0,0926 moli H_2

Se notează: $m_1 = n$

$m_2 = m$

$\frac{m_1}{x}$ = echivalentul gram al metalului Me

$\frac{m_2}{y}$ = echivalentul gram al metalului Ne

Se formează sistemul: $\begin{cases} \dfrac{m_1}{m_2} = \dfrac{1}{2,4074} \\ \dfrac{\frac{m_1}{x}}{\frac{m_2}{y}} = 0,277 \end{cases}$ rezultă: $\begin{cases} m_2 = 2,4074m_1 & (1) \\ y = 0,6687x & (2) \end{cases}$

Se discută relaţia (2): $x=1$ $y=0,6687$

$x=2$ $y=1,3374$

$x=3$ $y=2,0061$ convine problemei: $x=3$, $y=2$

$x=4$ $y=2,6748$

$$g'+h' = \frac{ax}{2m_1} + \frac{by}{2m_2} = 0,0926 \quad (3)$$

Înlocuind în ecuația (3) pe x și y și ținînd cont și de relația (1) se obține relația de mai jos:

$$\frac{3a}{m_1}+\frac{2,4074a\cdot 2}{m_2}=0,1852$$

respectiv: $5a=0,0769m_2$

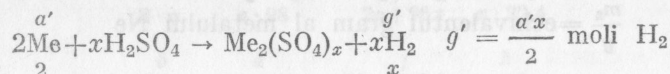
sau: $a=0,01538m_2$ și $b=0,08917m_1$.

Se formează sistemul:

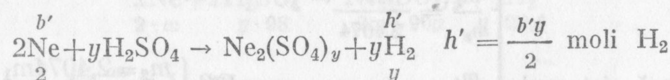
$$\begin{cases} a+b+48\left(\dfrac{x}{n}+\dfrac{y}{m}\right)+49\left(a\dfrac{x}{n}+b\dfrac{y}{m}\right)=17,1818 & (1') \\ \dfrac{a}{b}=\dfrac{1}{2,4074} & (2') \\ 11,2\left(a\dfrac{x}{n}+b\dfrac{y}{m}\right)=2,074 \quad \text{sau:} \quad a\dfrac{x}{n}+b\dfrac{y}{m}=0,185 & (3') \end{cases}$$

Din: $(1')+(3') \Rightarrow a+b+48\left(\frac{x}{n}+\frac{y}{m}\right)+49\cdot 0,185=17,1818$

sau
$$a+b+48\left(\frac{3}{n}+\frac{2}{m}\right)=8,1168$$



$$\overset{a'}{\underset{2}{2Me}}+xH_2SO_4 \rightarrow Me_2(SO_4)_x+\overset{g'}{\underset{x}{xH_2}} \quad g'=\frac{a'x}{2} \text{ moli } H_2$$



$$\overset{b'}{\underset{2}{2Ne}}+yH_2SO_4 \rightarrow Ne_2(SO_4)_y+\overset{h'}{\underset{y}{yH_2}} \quad h'=\frac{b'y}{2} \text{ moli } H_2$$

$$\frac{a'x}{2}+\frac{b'y}{2}=0,0926 \Rightarrow \frac{a'}{b'}=1 \quad \text{sau} \quad a'=b'$$

$$a'x+a'y=0,1852 \Rightarrow x+y=\frac{0,1852}{a'}=0,1852\frac{n}{a}=0,1852\frac{m}{b}$$

de unde rezultă:
$$a=\frac{0,1852n}{x+y}$$
$$b=\frac{0,1852m}{x+y}$$

iar $a+b=0,03704(m+n)$

Se continuă acest calcul și se obține o relație între m și n: $m=2,4074n$. Rezultă o ecuație de gradul III care are ca soluție posibilă pentru problemă: $n=27$ (respectiv $m=65$). Metalele vor fi: Al și Zn, iar cantitățile

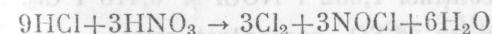
în care se află în aliaj sînt: $a=1$ g Al și $b=2,4074$ g Zn. Aliajul va conține: % Al$=\frac{1}{3,4074}\cdot 100=29,347$ %; 70,653 % Zn.

b) Se rezolvă urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare din cap. 2.4.

63. Metalul care intră în compoziția reactivului Grignard este Mg. Deci, $n=2$.

Amestecul echimolar va conține 4 metale: Li, Na, Be și Mg. Compoziția și masa amestecului se calculează urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare din cap. 2.4.

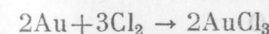
64. a) Ecuația reacției este:



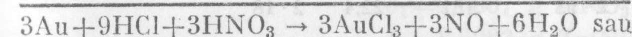
$9HCl+3HNO_3 \rightarrow 3Cl_2+3NOCl+6H_2O$



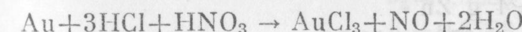
$Au+3NOCl \rightarrow AuCl_3+3NO$



$2Au+3Cl_2 \rightarrow 2AuCl_3$

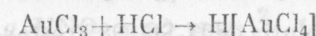


$3Au+9HCl+3HNO_3 \rightarrow 3AuCl_3+3NO+6H_2O$ sau

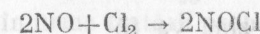


$Au+3HCl+HNO_3 \rightarrow AuCl_3+NO+2H_2O$

Apa regală fiind în exces (ca să rezulte un amestec gazos binar cum se specifică la pct. c) al problemei), înseamnă că mai au loc reacțiile:

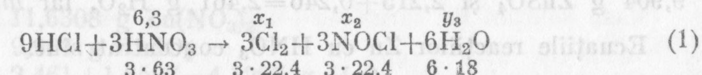


$AuCl_3+HCl \rightarrow H[AuCl_4]$

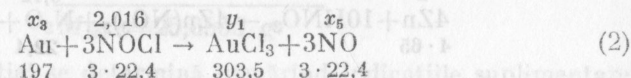


$2NO+Cl_2 \rightarrow 2NOCl$

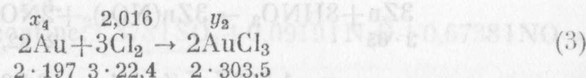
b) $\frac{60,58}{100}\cdot 34,5=20,9$ g apă regală care conține 4 părți HCl la o parte HNO_3 — cum se observă din ecuațiile reacțiilor de la pct. a), respectiv: 14,6 g HCl și 6,3 g HNO_3.



$$9HCl+\overset{6,3}{\underset{3\cdot 63}{3HNO_3}} \rightarrow \overset{x_1}{\underset{3\cdot 22,4}{3Cl_2}}+\overset{x_2}{\underset{3\cdot 22,4}{3NOCl}}+\overset{y_3}{\underset{6\cdot 18}{6H_2O}} \qquad (1)$$



$$\overset{x_3}{\underset{197}{Au}}+\overset{2,016}{\underset{3\cdot 22,4}{3NOCl}} \rightarrow \overset{y_1}{\underset{303,5}{AuCl_3}}+\overset{x_5}{\underset{3\cdot 22,4}{3NO}} \qquad (2)$$



$$\overset{x_4}{\underset{2\cdot 197}{2Au}}+\overset{2,016}{\underset{3\cdot 22,4}{3Cl_2}} \rightarrow \overset{y_2}{\underset{2\cdot 303,5}{2AuCl_3}} \qquad (3)$$



$$AuCl_3+HCl \rightarrow H[AuCl_4] \qquad (4)$$

Din reacțiile (1)–(3) se obțin:

$x_1=2,24$ l Cl_2 (la $\eta=100\%$), respectiv: 2,016 l Cl_2 (la $\eta=90\%$)

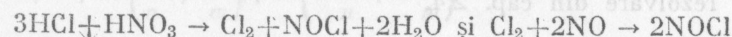
$x_2=2,24$ l NOCl (la $\eta=100\%$), respectiv: 2,016 l NOCl (la $\eta=90\%$).

$x_3=6,567$ g Au
$x_4=13,133$ g Au $x_3+x_4=19,7$ g Au pur.

Puritatea probei va fi: $\frac{19,7}{20}\cdot 100=98,5\%$.

c) $x_5=2,016$ l NO (la $\eta=100\%$), respectiv: 1,814 l NO (la $\eta=90\%$).

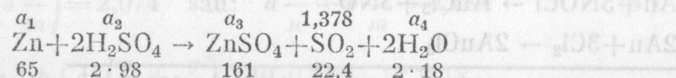
Scriind și reacțiile:



$$3HCl+HNO_3 \rightarrow Cl_2+NOCl+2H_2O \text{ și } Cl_2+2NO \rightarrow 2NOCl$$

se conchide că amestecul gazos conține: 1,632 l NOCl și 0,418 l Cl_2.

65. a, b) Ecuația reacției Zn cu H_2SO_4 concentrat este:



$$\underset{65}{\overset{a_1}{Zn}}+\underset{2\cdot 98}{\overset{a_2}{2H_2SO_4}} \rightarrow \underset{161}{\overset{a_3}{ZnSO_4}}+\underset{22,4}{\overset{1,378}{SO_2}}+\underset{2\cdot 18}{\overset{a_4}{2H_2O}}$$

$a_1\cong 4$ g Zn
$a_2=12,058$ g H_2SO_4
$a_3=9,904$ g $ZnSO_4$
$a_4=2,215$ g H_2O.

Cantitatea de apă din soluția de H_2SO_4 98% este: $\frac{2}{98}\cdot 12,058=0,246$ g.

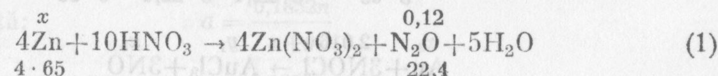
Puritatea probei de zinc va fi:

$$\%\,Zn=\frac{4}{4,367}\cdot 100=91,596\%.$$

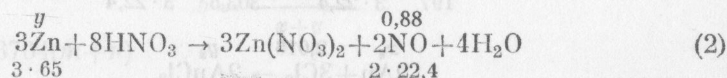
Soluția (A) obținută în urma reacției cu H_2SO_4 conține:

9,904 g $ZnSO_4$ și $2,215+0,246=2,461$ g H_2O, iar $m_{sol}=12,365$ g.

Ecuațiile reacțiilor Zn cu HNO_3 concentrat sînt:



$$\underset{4\cdot 65}{\overset{x}{4Zn}}+10HNO_3 \rightarrow 4Zn(NO_3)_2+\underset{22,4}{\overset{0,12}{N_2O}}+5H_2O \qquad (1)$$

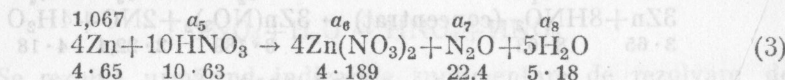


$$\underset{3\cdot 65}{\overset{y}{3Zn}}+8HNO_3 \rightarrow 3Zn(NO_3)_2+\underset{2\cdot 22,4}{\overset{0,88}{2NO}}+4H_2O \qquad (2)$$

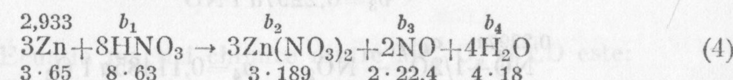
$x=1,393$ g Zn și $y=3,830$ g Zn.
$x+y=5,223$ g Zn.

Din această cantitate: 26,671% se consumă în reacția (1)
73,329% se consumă în reacția (2).

Deci, din 4 g Zn pur: $\frac{26,671}{100}\cdot 4=1,067$ g Zn se consumă în reacția (1)
2,933 g Zn se consumă în reacția (2)



$$\underset{4\cdot 65}{\overset{1,067}{4Zn}}+\underset{10\cdot 63}{\overset{a_5}{10HNO_3}} \rightarrow \underset{4\cdot 189}{\overset{a_6}{4Zn(NO_3)_2}}+\underset{22,4}{\overset{a_7}{N_2O}}+\underset{5\cdot 18}{\overset{a_8}{5H_2O}} \qquad (3)$$



$$\underset{3\cdot 65}{\overset{2,933}{3Zn}}+\underset{8\cdot 63}{\overset{b_1}{8HNO_3}} \rightarrow \underset{3\cdot 189}{\overset{b_2}{3Zn(NO_3)_2}}+\underset{2\cdot 22,4}{\overset{b_3}{2NO}}+\underset{4\cdot 18}{\overset{b_4}{4H_2O}} \qquad (4)$$

$a_5=2,5854$ g HNO_3
$a_6=3,1025$ g $Zn(NO_3)_2$
$a_7=0,0919$ l N_2O
$a_8=0,3693$ g H_2O
$b_1=7,5807$ g HNO_3
$b_2=8,5283$ g $Zn(NO_3)_2$
$b_3=0,6738$ l NO
$b_4=1,0829$ g H_2O

Cantitatea de apă din soluția de HNO_3 (care conține: $2,5854+7,5807=10,1661$ g HNO_3 pur) este: $\frac{2}{98}\cdot 10,1661=0,2075$ g H_2O.

Soluția (B) rezultată în urma tratării probei cu HNO_3 conc. conține:

$3,1025+8,5283=11,6308$ g $Zn(NO_3)_2$
$0,3693+1,0829+0,2075=1,6597$ g H_2O.

Prin amestecarea soluțiilor A și B rezultă soluția C care conține:

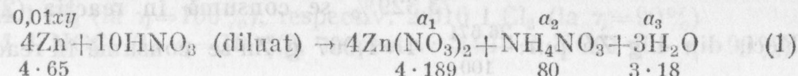
11,6308 g $Zn(NO_3)_2$
9,904 g $ZnSO_4$
$2,461+1,6597=4,1207$ g H_2O
$M_{sol\,C}=25,6555$ g

Compoziția soluției se determină urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare de la cap. 2.4.

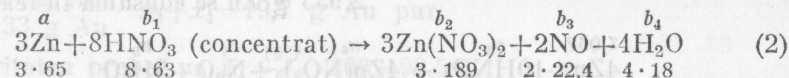
c) Amestecul gazos conține: 1,378 l SO_2 + 0,0919 l N_2O + 0,6738 l NO = 2,1437 l.

Compoziția acestui amestec se determină urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare din cap. 2.2.

66. a) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:

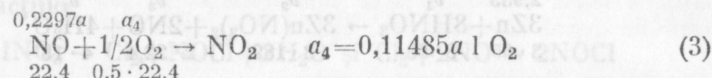


$$\underset{4\cdot 65}{\overset{0,01xy}{4Zn}}+10HNO_3\ (\text{diluat}) \rightarrow \underset{4\cdot 189}{\overset{a_1}{4Zn(NO_3)_2}}+\underset{80}{\overset{a_2}{NH_4NO_3}}+\underset{3\cdot 18}{\overset{a_3}{3H_2O}} \quad (1)$$



$$\underset{3\cdot 65}{\overset{a}{3Zn}}+\underset{8\cdot 63}{\overset{b_1}{8HNO_3}}\ (\text{concentrat}) \rightarrow \underset{3\cdot 189}{\overset{b_2}{3Zn(NO_3)_2}}+\underset{2\cdot 22,4}{\overset{b_3}{2NO}}+\underset{4\cdot 18}{\overset{b_4}{4H_2O}} \quad (2)$$

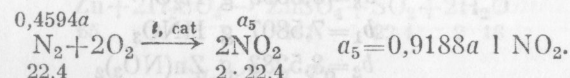
$$b_3=0,2297a \text{ l NO}$$



$$\underset{22,4}{\overset{0,2297a}{NO}}+\underset{0,5\cdot 22,4}{\overset{a_4}{1/2O_2}} \rightarrow NO_2 \qquad a_4=0,11485a \text{ l } O_2 \quad (3)$$

Aerul conține 22,(2)% (greut.) O_2 și în volume: 20% O_2 și respectiv 80% N_2.

Volumul de N_2 conținut în aerul consumat$=0,11485a\cdot 4=0,4594a$ l.



$$\underset{22,4}{\overset{0,4594a}{N_2}}+2O_2 \xrightarrow{t,\ cat} \underset{2\cdot 22,4}{\overset{a_5}{2NO_2}} \qquad a_5=0,9188a \text{ l } NO_2.$$

Total litri NO_2 obținuți$=0,2297a+0,9188a=1,1485a$ l

A este NO_2.

$1,1485a=34,46$; de unde: $a=30$ g Zn (care reacționează cu HNO_3 concentrat).

Masa soluției HNO_3 4%$=\frac{100}{4}\cdot 0,0242xy=0,605xy$ g.

Din ecuația (2) rezultă: $b_1=77,549$ g HNO_3 pur (concentrat) — valoare obținută după înlocuirea lui a.

$$\text{g NO obținut}=\frac{0,2297\cdot 30\cdot 30}{22,4}=9,23 \text{ g.}$$

Masa soluției de săruri$=x+0,605xy+77,549-9,23=x+0,605xy+$ $+68,319$ g.

Se poate scrie relația (1):

$$x+0,605xy+68,319=899,478 \quad (1)$$

Din ecuațiile (1) și (2) rezultă: $a_1=0,029xy$ g $Zn(NO_3)_2$

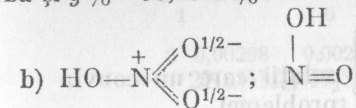
$a_2=0,003xy$ g NH_4NO_3

$b_2=87,2424$ g $Zn(NO_3)_2$

Se scrie relația (2):

$$0,032xy+87,2424+x-30\cdot 0,04-0,01xy=129,7 \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) formăm un sistem care are soluția: $x=43,83$ g probă și $y\%=30,1715\%$.



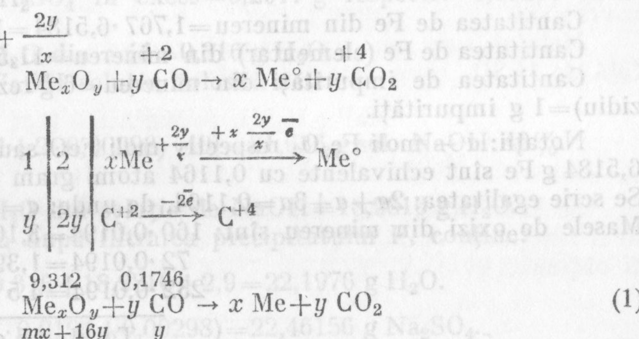
b) $HO-\overset{+}{N}(=O^{1/2-})(O^{1/2-})$; $OH-N=O$



$$2NO_2+H_2O \rightarrow HNO_3+HNO_2$$

c) Se rezolvă urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare de la cap. 2.4.

67. a) Ecuația reacției chimice dintre $Me_x\ O_y$ și CO este:



$$\overset{+\frac{2y}{x}}{Me_x}O_y+y\overset{+2}{C}O \rightarrow x\,Me^\circ+y\overset{+4}{C}O_2$$

$$\begin{array}{c|c|l} 1 & 2 & xMe^{+\frac{2y}{x}} \xrightarrow{+x\frac{2y}{x}\bar{e}} Me^\circ \\ y & 2y & C^{+2} \xrightarrow{-2\bar{e}} C^{+4} \end{array}$$

$$\underset{mx+16y}{\overset{9,312}{Me_xO_y}}+\underset{y}{\overset{0,1746}{y\,CO}} \rightarrow x\,Me+y\,CO_2 \quad (1)$$

(3,911 l CO corespund la 0,1746 moli CO).

Conform reacției (1) putem scrie:

$$\frac{9,312}{mx+16y}=\frac{0,1746}{y} \text{ echivalent cu: } m=37,333\frac{y}{x} \quad (1)$$

În discuția relației (1) există trei cazuri:

I: $x=1$

$m=37,333y$; $y=1$ $m=37,333$; $y=2$ $m=74,666$; $y=3$ $m=112$; $y=4$ $m=149,333$ etc. } soluții care nu convin problemei

II: $x=2$

$m=18,666y$; $y=1$ $m=18,666$; $y=2$ $m=37,333$; $y=3$ $m=56$ — corespunde Fe din combinația $Me_xO_y(Fe_2O_3)$; $y=4$ $m=74,666$

III. $x=3$
$m=12{,}444y$

$$\left.\begin{array}{ll} y=1 & m=12{,}444 \\ y=2 & m=24{,}888 \\ y=3 & m=37{,}333 \\ y=4 & m=49{,}777 \end{array}\right\} \text{soluții care nu convin problemei}$$

Ecuația reacției de reducere va fi:

$$\underset{3}{\overset{0{,}1746}{Fe_2O_3}}+3CO \rightarrow \underset{2\cdot 56}{\overset{a_1}{2Fe}}+3CO_2 \qquad a_1=6{,}5184 \text{ g Fe.}$$

Cantitatea de Fe din minereu $=1{,}767\cdot 6{,}5184=11{,}518$ g Fe.
Cantitatea de Fe (elementar) din minereu $=11{,}518-6{,}5184\cong 5$ g Fe.
Cantitatea de impurități din minereu $=6$ g reziduu -5 g Fe (în reziduu) $=1$ g impurități.

Notații: a — moli Fe_2O_3 respectiv moli FeO sau Fe_3O_4.
6,5184 g Fe sînt echivalente cu 0,1164 atomi gram Fe.
Se scrie egalitatea: $2a+a+3a=0{,}1164$, de unde: $a=0{,}0194$
Masele de oxizi din minereu sînt: $160\cdot 0{,}0194=3{,}103$ g Fe_2O_3
$72\cdot 0{,}0194=1{,}397$ g FeO
$232\cdot 0{,}0194=4{,}5$ g Fe_3O_4

Total $=15$ g minereu.

Puritatea minereului este: $p\%=\frac{14}{15}\cdot 100=93{,}333\%$.

Compoziția minereului este: $\frac{3{,}103}{15}\cdot 100=20{,}687\%$ Fe_2O_3; 9,313% FeO; 33,333% Fe_3O_4 și 6,667% impurități.

b) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:

$$\underset{1}{\overset{0{,}0194}{Fe_2O_3}}+\underset{3}{\overset{3\cdot 0{,}0194}{3H_2SO_4}} \rightarrow \underset{1}{\overset{0{,}0194}{Fe_2(SO_4)_3}}+\underset{3}{\overset{3\cdot 0{,}0194}{3H_2O}}$$

$$\underset{1}{\overset{0{,}0194}{FeO}}+\underset{1}{\overset{0{,}0194}{H_2SO_4}} \rightarrow \underset{1}{\overset{0{,}0194}{FeSO_4}}+\underset{1}{\overset{0{,}0194}{H_2O}}$$

$$\underset{1}{\overset{0{,}0194}{Fe_3O_4}}+\underset{4}{\overset{4\cdot 0{,}0194}{4H_2SO_4}} \rightarrow \underset{1}{\overset{0{,}0194}{Fe_2(SO_4)_3}}+\underset{1}{\overset{0{,}0194}{FeSO_4}}+\underset{4}{\overset{4\cdot 0{,}0194}{4H_2O}}$$

$$\underset{1}{\overset{2\cdot 0{,}0194}{FeSO_4}}+2NaOH \rightarrow \underset{1}{\overset{2\cdot 0{,}0194}{Fe(OH)_2}}\downarrow+Na_2SO_4$$

$$\underset{1}{\overset{2\cdot 0{,}0194}{Fe_2(SO_4)_3}}+\underset{6}{\overset{12\cdot 0{,}0194}{6NaOH}} \rightarrow \underset{2}{\overset{4\cdot 0{,}0194}{2Fe(OH)_3}}\downarrow+\underset{3}{\overset{6\cdot 0{,}0194}{3Na_2SO_4}}$$

$$\underset{2}{\overset{2\cdot 0{,}00298}{2NaOH}}+\underset{1}{\overset{0{,}00298}{H_2SO_4}} \rightarrow \underset{1}{\overset{0{,}00298}{Na_2SO_4}}+\underset{2}{\overset{2\cdot 0{,}00298}{2H_2O}}$$

$$2Fe(OH)_2+H_2O+1/2O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3$$

$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3+3H_2O$$

Cantitatea de H_2SO_4 consumată $=8\cdot 0{,}0194\cdot 98=15{,}208$ g H_2SO_4.
Cantitatea de H_2SO_4 în exces $=0{,}2917$ g respectiv 0,00298 moli H_2SO_4.
Cantitatea de H_2O din acid $=0{,}316$ g H_2O.
Cantitatea de NaOH soluție, folosită este:

$$\frac{100}{40}[(16\cdot 0{,}0194+2\cdot 0{,}00298)\cdot 40]=31{,}636 \text{ g sol. NaOH } 40\%.$$

Cantitatea de H_2O din soluția de NaOH $=18{,}9816$ g H_2O.
Soluția obținută după filtrarea precipitatului P, conține:

$$0{,}316+18{,}9816+2{,}9=22{,}1976 \text{ g } H_2O.$$

$$142(8\cdot 0{,}0194+0{,}00298)=22{,}46156 \text{ g } Na_2SO_4.$$

Concentrația soluției se determină urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare din cap. 2.4.

c) Soluția A conține: $0{,}0194\cdot 2\cdot 400=15{,}52$ g $Fe_2(SO_4)_3$
$0{,}0194\cdot 2\cdot 152=5{,}8976$ g $FeSO_4$
$0{,}2917$ g H_2SO_4
$2{,}7995$ g H_2O

Masa sol. A $=24{,}5088$ g

Concentrația acesteia se calculează analog pct. b).

d) Compoziția precipitatului P este:
$2\cdot 0{,}0194\cdot 90=3{,}492$ g $Fe(OH)_2$
$4\cdot 0{,}0194\cdot 107=8{,}3032$ g $Fe(OH)_3$

Masa P $=11{,}7952$ g

P conține în % greutate:

$$\%\,Fe(OH)_2=\frac{3{,}492}{11{,}7952}\cdot 100=29{,}605\%;\ 70{,}395\%\ Fe(OH)_3$$

P conţine în % moli:

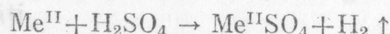
$$\% \, Fe(OH)_2 = \frac{0,0388}{0,1552} \cdot 100 = 25\%; \quad 75\% \, Fe(OH)_3.$$

68. a) În cazul amestecului echimolecular de metale, conform legii echivalenţilor, avem raportul:

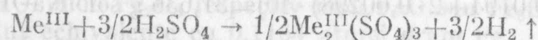
$$\frac{E_H}{E_0} = \frac{m_H}{m_0} = \frac{M_H \cdot V_H}{M_0 \cdot V_0}$$

$\frac{1}{8}$ trebuie să fie egal cu: $\frac{2 \cdot 44,8}{32 \cdot 56} = 0,05$. Dar $\frac{1}{8} \neq 0,05$, deci se poate trage concluzia că doar unul din cele două metale a reacţionat cu H_2SO_4 concentrat.

Metalul care nu reacţionează prezintă fenomenul de pasivitate faţă de H_2SO_4 conc. Reacţiile celor două metale cu H_2SO_4 conc. sînt:



$$Me^{II} + H_2SO_4 \rightarrow Me^{II}SO_4 + H_2 \uparrow$$



$$Me^{III} + 3/2 H_2SO_4 \rightarrow 1/2 Me_2^{III}(SO_4)_3 + 3/2 H_2 \uparrow$$

Se face următorul raţionament: se presupune că ambele metale ar fi reacţionat cu H_2SO_4; în acest caz, conform legii echivalenţilor s-ar fi obţinut:

$$V_{H_2} = \frac{E_H \cdot M_0 \cdot V_0}{E_0 \cdot M_H} = \frac{1 \cdot 32 \cdot 56}{8 \cdot 2} = 112 \text{ cm}^3 \, H_2.$$

Diferenţa: $\Delta V_{H_2} = 112 - 44,8 = 67,2 \text{ cm}^3 \, H_2$ reprezintă deficitul de H_2 ce provine din pasivitatea unuia din cele două metale. Dacă s-ar fi realizat o reacţie totală, 3/5 din volumul total de hidrogen ar fi provenit de la Me^{III}, iar 2/5 de la Me^{II} (aliajul fiind echimolar). Dar: $\frac{3}{5} \cdot 112 = 67,2 \text{ cm}^3$, deci, metalul trivalent nu reacţionează cu H_2SO_4 concentrat.

În amestec se vor găsi $44,8 \text{ cm}^3$ H_2 şi tot atît Cl_2 (presiunile parţiale ale celor două gaze fiind egale, volumele lor vor fi egale). Volumul amestecului $= 44,8 \cdot 2 = 89,6 \text{ m}^3$.

b) $Cl_2 + H_2 = 2HCl$.

c) Singurul metal trivalent Me^{III} pasiv faţă de H_2SO_4 conc. este ferul (Fe).

Masa de H_2 care a rezultat în urma reacţiei lui Me^{II} cu H_2SO_4 este:

$$m_{H_2} = M \cdot V / V_{molar} = \frac{2 \cdot 0,0448}{22,4} = 0,004 \text{ g}.$$

$$E_{Me^{II}} = M_{Me^{II}}/2; \; E_{Me^{II}} = E_H \cdot m_{Me^{II}}/m_H = 1 \cdot m_{Me^{II}}/0,004$$

$$M_{Me^{II}}/2 = m_{Me^{II}}/m_H = m_{Me^{II}}/0,004; \text{ de unde: } m_{Me^{II}} = 0,002 \cdot M_{Me^{II}}.$$

Aliajul va conţine deci 0,002 moli Me^{II} respectiv încă 0,002 moli metal trivalent (0,002 moli Fe).

$$m_{Fe} = 0,002 \cdot 56 = 0,112 \text{ g Fe}.$$

Masa aliajului va fi:

$$m_{aliaj} = m_{Fe} \cdot \frac{100}{58,33} = 0,112 \frac{100}{58,33} = 0,192 \text{ g}.$$

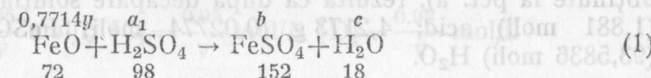
iar $m_{Me^{II}} = 0,192 - 0,112 = 0,080$ g.

$$\frac{m_{Me^{II}}}{m_{H_2}} = \frac{E_{Me^{II}}}{E_{H_2}}; \text{ de unde: } E_{Me^{II}} = m_{Me^{II}} \cdot E_H / m_{H_2} = 0,08/0,004 = 20.$$

$M_{Me^{II}} = 20 \cdot 2 = 40$, metalul Me^{II} fiind Ca.

69. a) Notaţii: x — masa piesei;
y — masa oxidului;
a — cantitatea de acid pur din baie înainte de decapare.

$\frac{60}{100} \cdot y = 0,6y$ g Fe în oxid respectiv: $\frac{72}{56} \cdot 0,6y = 0,7714y$ g FeO



$$\overset{0,7714y}{\underset{72}{FeO}} + \overset{a_1}{\underset{98}{H_2SO_4}} \rightarrow \overset{b}{\underset{152}{FeSO_4}} + \overset{c}{\underset{18}{H_2O}} \quad (1)$$

$a_1 = 1,05y$ g H_2SO_4 pur consumat la decapare

$b = 1,6285y$ g $FeSO_4$ rezultat din reacţia (1)

$c = 0,1928y$ g H_2O rezultată din reacţia (1)

$$\frac{5}{100} \cdot x = y \text{ de unde } x = 20y.$$

Cantitatea de apă din oxid $= y - 0,7714y = 0,2286y$ g apă.

Masa soluţiei de H_2SO_4 $10\% = 10a$ g.

Masa soluţiei acide după decapare $= (10a + y)$ g soluţie şi conţine: $(a - 1,05y)$ g H_2SO_4.

Se poate scrie egalitatea:

$$\frac{9,841}{100} = \frac{a - 1,05y}{10a + y} \quad (1)$$

Cantitatea de apă din soluţie $= 9a + 0,1928y + 0,2284y = 9a + 0,4214y$ g H_2O.

Masa soluției$=a-1{,}05y+9a+0{,}4214y=10a-0{,}6286y$ g

2,6115 g oleum 20% SO_3 conțin: $0{,}2\cdot 2{,}6115=0{,}5233$ g SO_3 liber (din care se pot obține 0,6398 g H_2SO_4) și 2,0892 g H_2SO_4 100%

Se poate scrie relația:

$$\frac{10}{100}=\frac{a-1{,}05y+2{,}0892+0{,}6398}{10a-0{,}6286y+2{,}6115} \qquad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) se formează un sistem care are soluția:

$$a=187{,}046 \text{ și } y=2{,}5897 \text{ iar } x=51{,}794.$$

După decapare masa piesei va fi: $0{,}95x=49{,}2043$ g.

Înainte de decapare, masa soluției va fi:

$$a\,\frac{100}{10}=187{,}046\cdot 10=1\,870{,}46 \text{ g soluție } H_2SO_4\ 10\%.$$

După decapare, masa soluției va fi:

$$10a+y=1\,873{,}0497 \text{ g}.$$

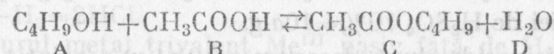
b) Înlocuind valorile numerice ale necunoscutelor în expresiile obținute la pct. a), rezultă că după decapare soluția conține: 184,327 g (1,881 moli) acid; 4,2173 g (0,02774 moli) $FeSO_4$ și 1 684,5053 g (93,5836 moli) H_2O.

Compoziția (%) soluției se calculează urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare de la cap. 2.4.

c) m_{H_2O} din y g oxid$=y-0{,}7714y=0{,}2286y$ g H_2O

$$\%=\frac{0{,}2286y}{y}\cdot 100=22{,}86\%.$$

70. a) Se pleacă de la 1 mol de acid și 1 mol de alcool



$$\underset{A}{C_4H_9OH}+\underset{B}{CH_3COOH}\rightleftarrows\underset{C}{CH_3COOC_4H_9}+\underset{D}{H_2O}$$

În amestec rămîn 0,05 moli alcool (A) respectiv acid (B), iar din reacție rezultă 0,95 moli acetat de butil (C).

Dacă V este volumul total al amestecului de echilibru, exprimat în litri, atunci concentrațiile (mol/l) componenților în amestec sînt:

$$[A]=\frac{0{,}05}{V}\text{ mol/l};\ [B]=\frac{0{,}05}{V}\text{ mol/l};\ [C]=\frac{0{,}95}{V}\text{ mol/l}.$$

Concentrația apei [D] în amestecul de echilibru în care A, B și C se găsesc în concentrațiile de mai sus, se află conform legii acțiunii maselor:

$$K=\frac{[C][D]}{[A][B]} \quad \text{de unde: } [D]=K\frac{[A][B]}{[C]}$$

$$\text{sau: } [D]=2{,}4\,\frac{\frac{0{,}05^2}{V^2}}{\frac{0{,}95}{V}}=\frac{0{,}00631}{V}\text{ mol/l.}$$

De la începutul reacției și pînă în momentul în care s-a ajuns la echilibrul caracterizat prin cele patru concentrații deduse mai sus, s-au format în total 0,95 moli apă. În sistem, au rămas însă, potrivit calculului, 0,00631 moli apă răspîndiți în întreg volumul V al soluției. Aceasta ne spune că restul: $0{,}95-0{,}00631=0{,}9437$ moli apă au fost îndepărtați din sistem pe măsură ce s-au format.

b) Legea acțiunii maselor ne permite să calculăm ce cantitate de acid acetic trebuie adăugată unui mol de alcool butilic, astfel ca în momentul atingerii echilibrului, în amestec să se găsească numai 0,05 moli alcool butilic nereacționat. Folosind aceleași notații de la punctul a) vom avea:

$$[A]=\frac{0{,}05}{V}\text{ mol/l};\ [C]=\frac{0{,}95}{V}\text{ mol/l};\ [D]=\frac{0{,}95}{V}\text{ mol/l.}$$

Din legea acțiunii maselor rezultă:

$$[B]=\frac{[C][D]}{K\cdot[A]}$$

În cazul de față, amestecul de echilibru va conține o cantitate de acid acetic dată de expresia:

$$[B]=\frac{\frac{0{,}95^2}{V^2}}{2{,}4\,\frac{0{,}05}{V}}=\frac{7{,}5208}{V}\text{ mol/l.}$$

Pentru a se ajunge la formarea a 0,95 moli acetat de butil, a fost necesar să se consume 0,95 moli acid acetic; acest număr de moli trebuie adăugați la cantitatea de acid rămasă în amestecul de echilibru și calculată mai sus, pentru a afla care este cantitatea totală de acid acetic cu care trebuie tratat un mol de alcool butilic:

$$0{,}95+7{,}5208=8{,}4708 \text{ moli acid acetic.}$$

71. a) $\frac{C_{A_i}}{C_{B_i}}=\frac{1}{5}$

$M_A=256$
$M_B=74.$

Amestecul va conține: a moli A respectiv $256a$ g A
$5a$ moli B respectiv $370a$ g B

Masă amestec $=626a$ g

Compoziția (% greut.) amestecului va fi:

$$\frac{256a}{626a}\cdot 100=40{,}89\%\ \text{A și } 59{,}11\%\ \text{B}.$$

Compoziția (% moli) amestecului va fi:

$$\frac{a}{6a}\cdot 100=16{,}667\%\ \text{A și } 83{,}333\%\ \text{B}.$$

b) La $256a$ g component A corespund: $\frac{256a}{854}=0{,}2997a$ l A

$$\frac{370a}{789}=0{,}469a\ \text{l B}$$

Litri amestec $=0{,}7687a$ l (A+B)

$$\rho_{\text{amestec}}=\frac{626a}{0{,}7687a}=814{,}362\ \text{g/l}$$

$$V_{\text{am.}}=\frac{626a}{814{,}362}=0{,}7687a\ \text{l}$$

$$C_{A_i}=\frac{1\cdot a}{0{,}7687a}=1{,}3\ \text{mol/l};\quad C_{B_i}=1{,}3\cdot 5=6{,}5\ \text{mol/l}.$$

c) Notație: a — numărul total moli A;
x — numărul de moli A transformați.

Nr. moli inițiali: a $\quad 5a$ $\quad 0$ $\quad 0$



Nr. moli finali: $a-x$ $\quad 5a-x$ $\quad x$ $\quad x$

$$K=\frac{[C][D]}{[A][B]}\quad \text{sau: } 6=\frac{x\cdot x}{(a-x)(5a-x)}$$

de unde rezultă soluția $x=0{,}9618a$ care convine problemei.

Conversiile vor fi: $x'_A=\frac{0{,}9618a}{a}=0{,}9618$

$$x'_B=\frac{1{,}3\cdot 0{,}9618}{6{,}5}=0{,}1924$$

Conversia maximă (adică conversia la timp ∞) este conversia la echilibru.

72. a) Amestecul de H_2 și I_2 obținut după sinteză (și separarea HI) nu este de compoziție $H_2 : I_2=3:1$, deci nu trebuie introdus în dozator.

Pentru soluționarea acestei probleme — ca amestecul să poată fi totuși introdus în dozator — se pot propune numeroase variante. Una dintre acestea poate fi și următoarea: amestecul se răcește pînă

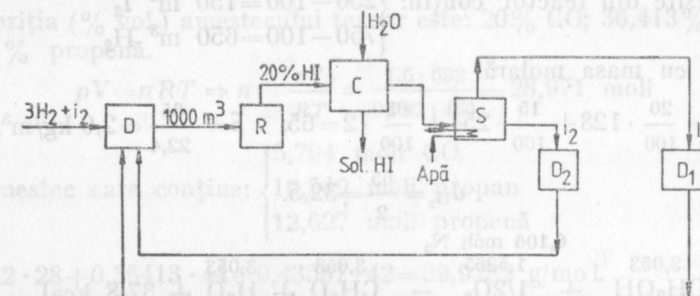


Fig. 5.3. Schema unei variante de instalație pentru sinteza HI, cu folosirea integrală a gazelor inițiale:
D — dozator; R — reactor; C — coloană de absorbție; S — cristalizor-separator; D_1 — dozator pentru H_2 (g); D_2 — dozator pentru I_2 (g).

cînd tot iodul cristalizează; se separă astfel faza gazoasă (H_2) de faza solidă (I_2 cristalizat). H_2 se introduce într-un dozator pentru hidrogen (D_1), iar iodul solid este supus încălzirii pînă la sublimarea totală. Se introduce apoi într-un dozator pentru iod (D_2). Din aceste dozatoare se poate introduce amestecul în raportul dorit ($H_2 : I_2=3:1$), în dozatorul D (vezi schema din fig. 5.3).

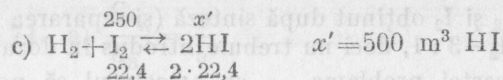
b) Notație: a — volumul gazelor rezultate în urma absorbției;
x — volumul de HI obținut.

Schema instalației (propuse la pct. a)) este dată în figura 5.3.

Pentru obținerea volumului x de HI sînt necesari $\frac{x}{2}$ m³ H_2 și $\frac{x}{2}$ m³ I_2, în total deci: x m³ gaze. Volumul total al gazelor nereacționate (HI fiind foarte solubil în apă) fiind notat cu a, se pot scrie relațiile:

$$\begin{cases}\frac{20}{100}=\frac{x}{a+x}\\ a+x=1\,000\end{cases}\quad \text{de unde:}\quad \begin{matrix}a=800\ \text{m}^3\ \text{gaze}\\ x=200\ \text{m}^3\ \text{HI}\end{matrix}$$

Nr. m³ H_2O necesari la absorbție $=\frac{200}{425}=0{,}216$ m³ H_2O



$$\overset{250}{\underset{22,4}{H_2}}+I_2 \rightleftarrows \overset{x'}{\underset{2\cdot 22,4}{2HI}}$$

c) $H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI \quad x'=500\ m^3\ HI$

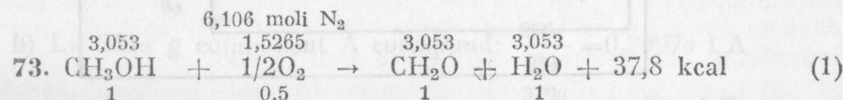
$$\eta=\frac{200}{500}\cdot 100=40\%.$$

Gazele ieșite din reactor conțin: $\begin{cases} 200\ m^3\ HI \\ 250-100=150\ m^3\ I_2 \\ 750-100=650\ m^3\ H_2 \end{cases}$

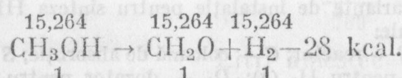
respectiv cu masa molară:

$$\bar{M}=\frac{20}{100}\cdot 128+\frac{15}{100}\cdot 254+\frac{65}{100}\cdot 2=65;\quad \bar{\rho}=\frac{65}{22,4}=2,9\ kg/m^3;$$

$$d_{H_2}=\frac{65}{2}=32,5.$$



$$\text{73. }\ \underset{1}{\overset{3,053}{CH_3OH}}+\underset{0,5}{\overset{\substack{6,106\ \text{moli}\ N_2\\ 1,5265}}{1/2O_2}}\rightarrow \underset{1}{\overset{3,053}{CH_2O}}+\underset{1}{\overset{3,053}{H_2O}}+37,8\ kcal \qquad (1)$$



$$\underset{1}{\overset{15,264}{CH_3OH}}\rightarrow \underset{1}{\overset{15,264}{CH_2O}}+\underset{1}{\overset{15,264}{H_2}}-28\ kcal.$$

Notație: x — numărul de moli de CH_3OH reacționați în l.
Se scrie relația: $37,8x-28,5x=312$; de unde: $x=3,053$ moli.

$\frac{896}{22,4\cdot 4}=10$ moli O_2 introduși.

Amestecul gazos obținut conține:

$10-1,5265=8,4735$ moli O_2
sau 271,152 g O_2
40 moli N_2
sau 1 120 g N_2
$20-18,317=1,683$ moli CH_3OH
sau 53,856 g CH_3OH
18,317 moli CH_2O
sau 549,51 g CH_2O
3,053 moli H_2O
sau 54,954 g H_2O
15,264 moli H_2
sau 30,528 g H_2

Nr. moli amestec $=86,7905$ moli
Masa amestec $=2\ 080$ g.

Compoziția amestecului se determină urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare din cap. 2.2.

74. Raportul molar propenă/propan în amestec este:

$$\frac{C_3H_6}{C_3H_8}=\frac{\frac{4}{42}}{\frac{3,5}{44}}=\frac{1,197}{1}$$

Compoziția (% vol.) amestecului ternar este: 20% CO; 36,413% propan; 43,587% propenă.

$$pV=nRT \Rightarrow n=\frac{pV}{RT}=\frac{1,6\cdot 683}{0,082\cdot 460}=28,971\ \text{moli}$$

amestec care conține: $\begin{cases} 5,794\ \text{moli CO} \\ 10,549\ \text{moli propan} \\ 12,627\ \text{moli propenă} \end{cases}$

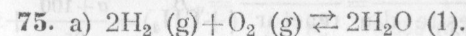
$\bar{M}=0,2\cdot 28+0,36413\cdot 44+0,43587\cdot 42=39,9282$ g/mol.

Compoziția (% greut.) amestecului ternar va fi:

$$\%\ CO=\frac{0,2\cdot 28}{39,9282}\cdot 100=14,025\%;\ 40,126\%\ C_3H_8;\ 45,849\%\ C_3H_6$$

$$Q=5,794(-66,85)+10,549(-472,5)+12,627(-492)=-11\ 584,216\ kcal.$$

$$pV=\frac{m}{M}\cdot RT;\ \text{de unde: } \bar{\rho}=\frac{P\bar{M}}{RT}=\frac{1,6\cdot 39,9282}{0,082\cdot 460}=1,6937\ g/l.$$



75. a) $2H_2\ (g)+O_2\ (g) \rightleftarrows 2H_2O$ (1).

Constanta de neechilibru $Q_p=\frac{[p_{H_2O}]^2}{[p_{H_2}]^2[p_{O_2}]}=\frac{1^2}{1^2\cdot 0,5}=2$

$$\Delta G^T=-RT\ln Q_p=-1,987\cdot 773\ln 2=-1\ 064,6398\ cal.$$

$$\Delta G=-19\ 300-1\ 064,6398=-20\ 364,64\ cal.$$

b) $\Delta G=-RT\ln K_p$.

$$-20\ 364,639=-1,987\cdot 773\ln K_p;\ \text{de unde: } K_p=5,73\cdot 10^5.$$

(S-a calculat K_p, pe cale termochimică, cu ajutorul potențialului lui Gibbs).

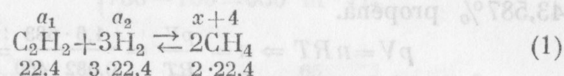
76. Notații: x — volumul de metan (în cazul în care ar fi fost gaz în c.n.) separat.
a — volumul de gaze recirculate.

Gazele ieșite (după separarea CH_4) cu volumul $(a+100)$ l conțin $\frac{a+100}{25}$ l CH_4.

Volumul metanului ieșit din reactor a fost:

$$\left(\frac{a+100}{25}+x\right) \text{ l}$$

Din reactor au ieșit deci: $\frac{a}{25}+\frac{100}{25}+x-\frac{a}{25}=x+4$ l CH_4, care au rezultat în urma reacției (1):



$$\overset{a_1}{\underset{22,4}{C_2H_2}}+\overset{a_2}{\underset{3\cdot 22,4}{3H_2}} \rightleftarrows \overset{x+4}{\underset{2\cdot 22,4}{2CH_4}} \qquad (1)$$

$$a_1=0,5(x+4) \text{ l } C_2H_2$$

$$a_2=1,5(x+4) \text{ l } H_2$$

S-au consumat în total deci: $2(x+4)$ l gaze.

Alte gaze ($3H_2+C_2H_2$), care s-au introdus în reactor, au avut volumul:

$$1\,000+\frac{24a}{25}=\frac{25\,000+24a}{25} \text{ l gaze.}$$

Din reactor au ieșit: $\frac{25\,000+24a}{25}-2(x+4)=\frac{24\,800-50x+24a}{25}$ l alte gaze.

Volumul total de gaze ieșite din reactor $(+CH_4)=\frac{a+100}{25}+x+$ $+\frac{24\,800-50x+24a}{25}=\frac{25a+24\,900-25x}{25}$ l gaze.

Se poate scrie relația:

$$\frac{25}{100}=\frac{\frac{a+100}{25}+x}{25a+24\,900-25x} \quad \text{sau: } 125x=21a+24\,500 \qquad (1)$$

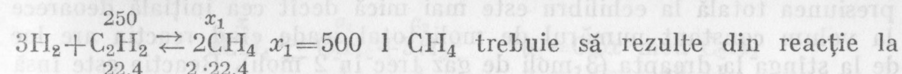
Volumul de gaze ieșite din reactor (prin gaze înțelegem H_2 și C_2H_2 fără CH_4) este egal cu suma dintre volumul de gaze recirculate și volumul de gaze evacuate.

În gazele recirculate, volumul gazelor este: $a-\frac{a}{25}=\frac{24a}{25}$ l, iar în gazele evacuate: $100-4=96$ l.

Putem scrie relația (2):

$$\frac{24a}{25}+96=\frac{24\,800-50x+24a}{25} \quad \text{sau: } x=448 \text{ l } CH_4 \qquad (2)$$

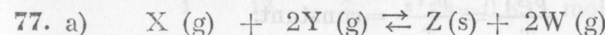
Din relația (1) va rezulta: $a=1\,500$ l gaze recirculate



$$3H_2+\overset{250}{\underset{22,4}{C_2H_2}} \rightleftarrows \overset{x_1}{\underset{2\cdot 22,4}{2CH_4}}$$ $x_1=500$ l CH_4 trebuie să rezulte din reacție la

$$\eta=100\%$$

$\eta=\frac{448}{500}\cdot 100=89,6\%$ este randamentul de transformare al acetilenei în metan.



77. a) $X\,(g)+2Y\,(g) \rightleftarrows Z\,(s)+2W\,(g)$

Inițial: n_0 n_0 0 0

La echilibru: $n_0(1-\eta)$ $n_0(1-2\eta)$ $n_0\eta$ $2n_0\eta$ $\Sigma n_i^e=n_0(2-\eta)$

Presiunile parțiale ale componenților sînt:

$$p_x=\frac{n_0(1-\eta)}{n_0(2-\eta)}\cdot p=\frac{0,75}{1,75}\cdot 2=0,858 \text{ atm}$$

$$p_y=\frac{n_0(1-2\eta)}{n_0(2-\eta)}\cdot p=\frac{0,5}{1,75}\cdot 2=0,571 \text{ atm}$$

$$p_w=\frac{n_0(2\eta)}{n_0(2-\eta)}\cdot p=\frac{0,5}{1,75}\cdot 2=0,571 \text{ atm}$$

$$K_p=\frac{p_w^2}{p_x\cdot p_y^2}=\frac{0,571^2}{0,858\cdot(0,571)^2}=1,17 \text{ atm}^{-1}$$

Deoarece volumul este constant, presiunile parțiale sînt:

$$p_W=n_W\frac{RT}{V}=2n_0\eta\frac{RT}{V}$$

$$p_X=n_X\frac{RT}{V}=n_0(1-\eta)\frac{RT}{V}$$

$$p_Y=n_Y\frac{RT}{V}=n_0(1-2\eta)\frac{RT}{V}$$

În starea inițială: $p=n_0\frac{RT}{V}=1$ atm.

Din expresia constantei de echilibru:

$$K_p=\frac{4\eta^2}{(1-\eta)(1-2\eta)^2}=1,17$$

rezultă: $\eta=0,242$ și: $p_W=0,484$ atm, $p_X=0,758$ atm; $p_Y=1,516$ atm.

c) În cazul a) presiunea totală este constantă: 2 atm. În cazul b) presiunea totală la echilibru este mai mică decît cea inițială deoarece la volum constant numărul de moli total scade cînd reacția are loc de la stînga la dreapta (3 moli de gaz trec în 2 moli). Reacția este însă favorizată de creșterea presiunii, deci este de așteptat ca presiunea parțială a lui W să fie mai mare în cazul a).

78. a) Conform legii gazelor:

$$\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p_2V_2}{T_2}=\text{constant}.$$

$V_1=V_2=$constant. Deci: $\frac{p_1}{T_1}=\frac{p_2}{T_2}=$constant. (1)

$$p_2=2p_1;\ p_3=4p_1;\ p_4=8p_1;\ p_5=16p_1$$

Înlocuind în (1) rezultă: $\frac{p_1}{T_1}=\frac{2p_1}{T_2}=\frac{4p_1}{T_3}=\frac{8p_1}{T_4}=\frac{16p_1}{T_5}$

iar: $T_2=2T_1;\ T_3=4T_1;\ T_4=8T_1;\ T_5=16T_1$.

Deci, temperatura variază în progresie geometrică de rație 2:

$$T_1,\ 2T_1,\ 4T_1,\ 8T_1,\ 16T_1.$$

b) $16T_1=1\,373$°K

Deci: $T_1=85,8125$°K

$T_2=85,8125\cdot 2=171,625$°K

$T_3=343,25$°K

$T_4=686,5$°K

$T_5=1\,373$°K.

Pentru a afla V_5 se folosește legea: $p_t\cdot V_5=n_t\cdot R\cdot T_5$ unde se înlocuiește: $p_t=5$ atm; $n_t=5$; $R=0,082$; $T_5=1\,373$°K.

Rezultă: $V_5=(V_1=V_2=V_3=V_4)=112,586$ l

$$\frac{p_1}{T_1}=\frac{p_2}{2T_2}=\frac{p_3}{4T_1}=\frac{p_4}{8T_1}=\frac{p_5}{16T_1}\Rightarrow \begin{matrix} p_2=2p_1 & p_4=8p_1 \\ p_3=4p_1 & p_5=16p_1 \end{matrix}$$

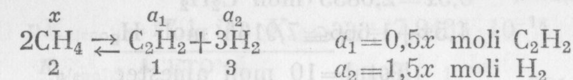
Pentru recipientul 5 se aplică relația: $p_5\cdot V_5=n_5\cdot R\cdot T_5$; $16p_1\cdot 112,586=1\cdot 0,082\cdot 1\,373$; de unde: $p_1=0,0625$ atm, iar celelalte presiuni vor fi: $p_2=2p_1=0,125$ atm; $p_3=0,25$ atm; $p_4=0,5$ atm; $p_5=1$ atm.

Pentru a afla valoarea lui p se folosește relația:

$p\cdot 5V_n=n_t\cdot R\cdot T_i$ de unde rezultă: $p\cdot 5\cdot 112,586=5\cdot 0,082\cdot 1\,023$

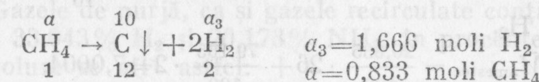
de unde: $p=0,745$ atm.

c) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc la piroliză sînt:



$$\underset{2}{\overset{x}{2CH_4}} \rightleftarrows \underset{1}{\overset{a_1}{C_2H_2}} + \underset{3}{\overset{a_2}{3H_2}} \qquad a_1=0,5x \text{ moli } C_2H_2 \quad a_2=1,5x \text{ moli } H_2$$

$$p\cdot 5V_n=n_t\cdot R\cdot T$$



$$\underset{1}{\overset{a}{CH_4}} \rightarrow \underset{12}{\overset{10}{C}}\downarrow + \underset{2}{\overset{a_3}{2H_2}} \qquad a_3=1,666 \text{ moli } H_2 \quad a=0,833 \text{ moli } CH_4$$

Nr. moli H_2 rezultați$=1,5x+1,666$.

Amestecul gazos rezultat la piroliză conține:

$0,5x$ moli C_2H_2

$5-0,833-x$ moli CH_4 netransformat

$1,5x+1,666$ moli H_2

Total$=(x+5,833)$ moli

$$p\cdot 112,586=(x+5,833)\cdot 0,082\cdot 1\,373$$

de unde: $p=(x+5,833)$ atm este presiunea în recipientul 5 după reacție

$$p_{C_2H_2}=\frac{0,5x}{x+5,833}(x+5,833)=0,5x \text{ atm}$$

$$p_{CH_4}=(4,167-x) \text{ atm}$$

$$p_{H_2}=(1,5x+1,666) \text{ atm}$$

$$K_p=\frac{p_{C_2H_2}\,p^3_{H_2}}{p^2_{CH_4}}$$

iar după înlocuire:

$$K_p=\frac{(0,5x)(1,5x+1,666)^3}{(5-0,833-x)^2}=3,751\cdot 10^3 \text{ atm}^2$$

de unde se obține: $x=4,167$ moli CH_4 care s-au transformat în C_2H_2.

Deci:

$$\eta=\frac{4,167}{5}\cdot 100=83,34\,\%.$$

Presiunea în recipient, după terminarea reacției va fi:

$$p=x+5,833=4,167+5,833=10 \text{ atm}.$$

Volumul amestecului gazos rezultat este 224 l (c.n.).

El conţine:

$$0{,}5x=2{,}0835 \text{ moli } C_2H_2$$

$$1{,}5x+1{,}666\cong 7{,}9165 \text{ moli } H_2$$

$$\text{Total}=10 \text{ moli amestec}$$

Compoziţia (% moli) amestecului este: $\frac{2{,}0835}{10}\cdot 100=20{,}835\%$ C_2H_2; 79,165% H_2.

$$\overline{M}_{\text{amestec}}=\frac{20{,}835}{100}\cdot 26+\frac{79{,}165}{100}\cdot 2=7{,}0004.$$

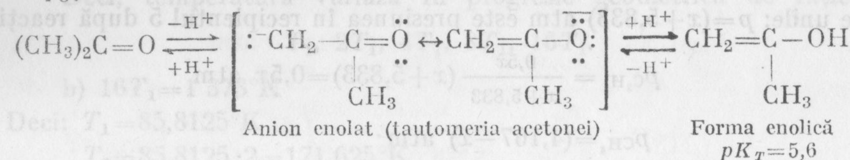
Compoziţia (% greut.) amestecului va fi:

$$\%\ C_2H_2=\frac{0{,}20835\cdot 26}{7{,}0004}\cdot 100=77{,}3827\% \text{ şi } 22{,}6173\%\ H_2.$$

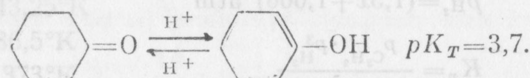
La trecerea prin coloana de spălare cu benzină, aceasta absoarbe toată acetilena formată în reacţie, rămînind numai hidrogenul care are volumul (în c.n.): 7,9165·22,4=177,3296 l.

Volumul (c.n.) de CH_4 supus pirolizei este: 5·22,4=112 l CH_4.

79.



Idem:



Constanta de tautomerizare: $K_T=\frac{K_a \text{ pentru forma carbonilică}}{K_a \text{ pentru forma enolică}}$

sau: $$pK_T=pK_{a(CO)}-pK_{a\ (\text{enol})} \qquad (1)$$

Pentru acetonă, înlocuind în formula (1) datele cunoscute, se obţine:

$$5{,}6=20-pK_{a\ (\text{enol})}$$

$$pK_{a\ (\text{enol})}=14{,}4 \text{ iar } K_{a\ (\text{enol})\text{I}}=3{,}9811\cdot 10^{-15}.$$

Pentru ciclohexanonă, se cunoaşte pK_a-ul următorului echilibru:



$$pK_{a(C=O)}=14-(-6{,}8)=20{,}8.$$

Înlocuind în formula (1) se obţine: $3{,}7=20{,}8-pK_{a(\text{enol})}$ de unde:

$$pK_{a(\text{enol})}=17{,}1 \text{ iar } K_{a(\text{anol})\text{II}}=7{,}9433\cdot 10^{-18}$$

$$\frac{K_{a(\text{enol})\text{I}} \text{ ACETONĂ}}{K_{a(\text{enol})\text{II}} \text{ CICLOHEXANONĂ}}=\frac{3{,}9811\cdot 10^{-15}}{7{,}9433\cdot 10^{-18}}=501{,}19$$

80. a) Gazele de purjă, ca şi gazele recirculate conţin: 28,639% O_2; 18,145% N_2; 33,043% H_2 şi 20,173% NH_3, în procente de masă. Procentele de volum se află astfel:

$$\%\ O_2=\frac{\frac{28{,}639}{32}}{\frac{28{,}639}{32}+\frac{18{,}145}{28}+\frac{33{,}043}{2}+\frac{20{,}173}{17}}\cdot 100=4{,}649\%$$

3,366% N_2; 85,819% H_2; 6,165% (vol.) NH_3

$$\overline{M}_{\text{am.}}=\frac{3{,}366}{100}\cdot 28+\frac{4{,}649}{100}\cdot 32+\frac{85{,}819}{100}\cdot 2+\frac{6{,}165}{100}\cdot 17=5{,}1369$$

$$\bar{\rho}_{\text{am}}=\frac{5{,}1369}{22{,}4}=0{,}2293 \text{ kg/m}^3$$

$$Q_{\text{gaze recirculante}}=\bar{\rho}\cdot V=87\cdot 0{,}2293=19{,}95 \text{ kg/h}.$$

$$\overline{M}_{\text{aer}}=\frac{21}{100}\cdot 32+\frac{79}{100}\cdot 28=28{,}84;\ \bar{\rho}_{\text{aer}}=1{,}2857 \text{ kg/m}^3$$

$$Q_{\text{aer}}=200\cdot 1{,}2875=257{,}5 \text{ kg/h}.$$

$$Q_1=Q_{\text{aer}}+Q_{\text{gaze recirculate}}$$

$$Q_1=257{,}5+19{,}95=277{,}45 \text{ kg/h}$$

Q_1 va conţine în kmoli:

65,713 kg O_2	sau:	2,0535 kmoli O_2
201,12 kg N_2	sau:	7,1828 kmoli N_2
6,592 kg H_2	sau:	3,296 kmoli H_2
4,018 kg NH_3	sau:	0,2363 kmoli NH_3

Total: 12,7686 kmoli amestec gazos

$$Q_1=12{,}7686\cdot 22{,}4=286{,}017 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_{H_2O(1)}=54{,}935\ \frac{\text{moli}}{\text{min}}=59{,}33 \text{ kg/h}$$

$$Q_2=Q_1-Q_{H_2O}=277{,}45-59{,}33=218{,}12 \text{ kg/h}$$

$$\underset{2}{\overset{b}{H_2}}+\underset{0{,}5\cdot 32}{\overset{a}{1/2O_2}}\rightleftarrows\underset{18}{\overset{59{,}33}{H_2O}} \qquad \left.\begin{array}{l}a=52{,}738 \text{ kg } O_2\\ b=6{,}592 \text{ kg } H_2\end{array}\right\rangle \text{ se consumă}$$

Q_2 va conține în kmoli:

$$\begin{aligned}65{,}713-52{,}738 &= 12{,}975\ \text{kg } O_2 \quad \text{sau:}\quad 0{,}4054\ \text{kmoli } O_2\\ &\ 201{,}12\ \text{kg } N_2 \quad \text{sau:}\quad 7{,}1828\ \text{kmoli } N_2\\ &\ 4{,}018\ \text{kg } NH_3 \quad \text{sau:}\quad 0{,}2363\ \text{kmoli } NH_3\end{aligned}$$

Total: 7,8245 kmoli amestec de gaze

$$Q_2=7{,}8245\cdot 22{,}4=175{,}269\ \text{Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_{NH_3(1)}=224{,}623\cdot 17\cdot 60=229{,}115\ \text{kg/h}.$$

Debitul gazelor care ies de la răcire-separare (gaze recirculate+purjă) va fi următorul:

$$\frac{100}{28{,}639}\cdot 12{,}975=45{,}305\ \text{kg/h}$$

$$Q_5\ (\text{purjă})=45{,}305-19{,}95=25{,}355\ \text{kg/h}$$

$$Q_5=\frac{25{,}355}{0{,}2293}=110{,}575\ \text{m}^3/\text{h}$$

$$Q_4=Q_{\text{gaze recirc.}}+Q_5+Q_{NH_3}=19{,}95+25{,}355+229{,}115=274{,}42\ \text{kg/h}$$

$$Q_3=Q_4-Q_2=274{,}42-218{,}12=56{,}3\ \text{kg/h}$$

$$Q_3=\frac{56{,}3}{2}\cdot 22{,}4=630{,}56\ \text{m}^3/\text{h}$$

Q_4 va conține, în kmoli:

$$\begin{aligned}12{,}975\ \text{kg } O_2 &\quad \text{sau:}\quad 0{,}4055\ \text{kmoli } O_2\\ 238{,}254\ \text{kg } NH_3 &\quad \text{sau:}\quad 14{,}015\ \text{kmoli } NH_3\\ 14{,}964\ \text{kg } H_2 &\quad \text{sau:}\quad 7{,}482\ \text{kmoli } H_2\\ 8{,}22\ \text{kg } H_2 &\quad \text{sau:}\quad 0{,}2936\ \text{kmoli } N_2\end{aligned}$$

Total: 22,1961 kmoli

$$Q_4=22{,}1961\cdot 22{,}4=497{,}193\ \text{m}^3/\text{h}.$$

b) $\eta_{\text{separare}}=\frac{229{,}115}{238{,}254}\cdot 100=96{,}164\%$

kg NH_3 care teoretic s-ar fi format$=\frac{201{,}12\cdot 2\cdot 17}{28}=244{,}217$ kg NH_3

kg NH_3 care s-a obținut practic$=238{,}254-4{,}018$ (recirc.)$=234{,}236$ kg NH_3

$$\eta_{\text{obținere}}=\frac{234{,}236}{244{,}217}\cdot 100=95{,}913\%.$$

81. $\int_{C_{R_0}}^{C_R} 4{,}75\cdot 10^{-3}\,dC_R=\int_{C_{S_0}}^{C_S} 9{,}5\cdot 10^{-2}\,dC_S \Rightarrow \frac{dC_R}{dC_S}=\frac{9{,}5\cdot 10^{-2}}{4{,}75\cdot 10^{-3}}=20=\frac{k_1}{k_2}$ (I)

$$v_1=k_1\cdot C_A^a \Rightarrow \frac{dC_{R_1}^a}{d\tau}=k_1\cdot C_A^a$$

$$v_2=k_2\cdot C_A^a \Rightarrow \frac{dC_S^a}{d\tau}=k_2\cdot C_A^a$$

$$\frac{v_1}{v_2}=\frac{dC_R^a}{dC_S^a}=\frac{k_1}{k_2}=\frac{9{,}5\cdot 10^{-2}}{4{,}75\cdot 10^{-3}}=20\quad \text{(II)}$$

Dar (I)=(II) rezultă $a=1$. Ordinul celor două reacții este unu.

b) Viteza de transf. a lui A=viteza de transf. în R+viteza de transf. în S.

$$C_{A_0}\cdot x_A=C_R+C_S \qquad (1)$$

Din relația (I) de la pct. a) rezultă: $\frac{C_R}{C_S}=20$ (2)

Din relațiile (1) și (2) rezultă: $C_R=\frac{C_{A_0}\cdot x_A}{1+\frac{1}{20}}$

Selectivitatea reacției va fi:

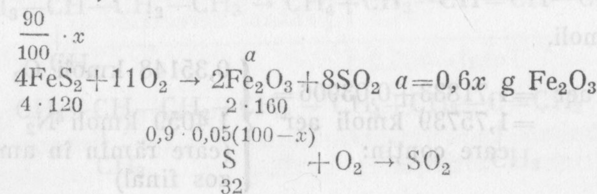
$$\Phi=\frac{\frac{C_{A_0}\cdot x_A}{1+1/20}}{C_{A_0}\cdot x_A}\cdot 100=95{,}238\%.$$

Din relația după care se calculează selectivitatea, se observă că aceasta nu depinde de concentrația compusului A, deci de concentrația reactantului, ci numai de constantele k_1 și k_2.

82. a) Notație: x % este puritatea minereului de pirită.

100 g pirită conțin $\begin{cases} x \text{ g } FeS_2 \text{ pur}\\ (100-x)\text{ g imp. cu: } \frac{5}{100}(100-x)\text{ g S.}\end{cases}$

Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



$$\overset{\frac{90}{100}\cdot x}{\underset{4\cdot 120}{4FeS_2}}+11O_2 \rightarrow \overset{a}{\underset{2\cdot 160}{2Fe_2O_3}}+8SO_2 \quad a=0{,}6x \text{ g } Fe_2O_3$$

$$\overset{0{,}9\cdot 0{,}05(100-x)}{\underset{32}{S}}+O_2 \rightarrow SO_2$$

Cantitatea de S din impurități, care a rămas în cenușă$=$
$=0,05(100-x)-0,9\cdot 0,05(100-x)=0,5-5\cdot 10^{-3}x$ g S.
$0,1x$ g FeS_2 au rămas nereacționate în cenușă. Ele conțin:

$$\frac{64}{120}\cdot 0,1x=0,05333x \text{ g S.}$$

Masa cenușei este: $0,6x+(100-x)-0,9\cdot 0,05(100-x)+0,1x=$
$=95,5-0,255x$ g.

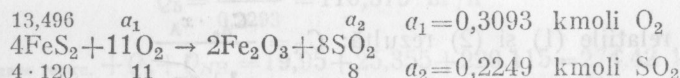
Se poate scrie egalitatea:

$$\frac{5,4}{100}=\frac{0,5-5\cdot 10^{-3}+0,05333x}{95,5-0,255x} \text{ de unde: } x=74,978\%.$$

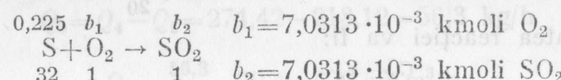
Procentul de S din minereu este:

$$\frac{64}{120}\cdot x+\frac{5}{100}(100-x)=41,239\%.$$

b) Ecuațiile reacțiilor sînt:



$$\overset{13,496}{4FeS_2}+\overset{a_1}{11O_2}\rightarrow 2Fe_2O_3+\overset{a_2}{8SO_2} \qquad a_1=0,3093 \text{ kmoli } O_2$$
$$4\cdot 120 \quad 11 \quad 8 \qquad a_2=0,2249 \text{ kmoli } SO_2$$



$$\overset{0,225}{S}+\overset{b_1}{O_2}\rightarrow \overset{b_2}{SO_2} \qquad b_1=7,0313\cdot 10^{-3} \text{ kmoli } O_2$$
$$32 \quad 1 \quad 1 \qquad b_2=7,0313\cdot 10^{-3} \text{ kmoli } SO_2$$

20 kg pirită conțin: $\begin{cases}\frac{74,978}{100}\cdot 20=14,9956 \text{ kg } FeS_2\\ 5,0044 \text{ kg imp. care conțin: } \frac{5}{100}\cdot 5,0044=0,25 \text{ kg S.}\end{cases}$

Din 14,9956 kg FeS_2 reacționează doar: $0,9\cdot 14,9956=13,496$ kg FeS_2
Din 0,25 kg S reacționează doar: $0,9\cdot 0,25=0,225$ kg S.

Nr. kmoli aer introduși pentru arderea piritei$=0,3093\cdot\frac{100}{90}\cdot 5=$
$=1,71833$ kmoli.

Nr. kmoli aer introduși pentru arderea S$=7,0313\cdot 10^{-3}\cdot\frac{100}{90}\cdot 5=$
$=0,03906$ kmoli.

Total kmoli aer $=1,71833+0,03906=$
$=1,75739$ kmoli aer care conțin: $\begin{cases}0,35148 \text{ kmoli } O_2\\ 1,4059 \text{ kmoli } N_2 \text{ (care rămîn în amestecul gazos final)}\end{cases}$

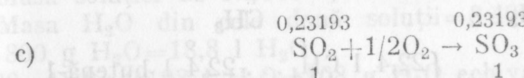
$0,35148-(0,3093+7,0313\cdot 10^{-3})=0,035148$ kmoli O_2 nereacționați
Nr. kmoli SO_2 rezultați $=0,2249+7,0313\cdot 10^{-3}=0,23193$ kmoli SO_2
Amestecul gazos final conține:

1,4059 kmoli N_2
0,035148 kmoli O_2
0,23193 kmoli SO_2

Total: 1,67298 kmoli

Compoziția (% moli și % greut.) amestecului gazos se determină urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare din cap. 2.2.

c)



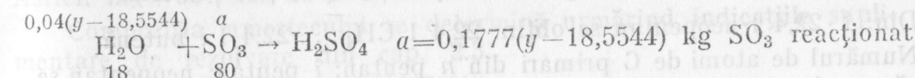
$$\overset{0,23193}{SO_2}+1/2O_2\rightarrow \overset{0,23193}{SO_3}$$
$$1 \qquad\qquad 1$$

Notație: y este cantitatea de oleum 20% SO_3 obținută

Această cantitate de oleum conține: $\begin{cases}0,8y \text{ kg } H_2SO_4 \text{ 100\% și}\\ 0,2y \text{ kg } SO_3 \text{ liber.}\end{cases}$

Soluția de H_2SO_4 96% are masa$=y-0,23193\cdot 80=(y-18,5544)$ kg.

Ea conține: $\begin{cases}0,96(y-18,5544) \text{ kg } H_2SO_4 \text{ pur}\\ 0,04(y-18,5544) \text{ kg } H_2O\end{cases}$



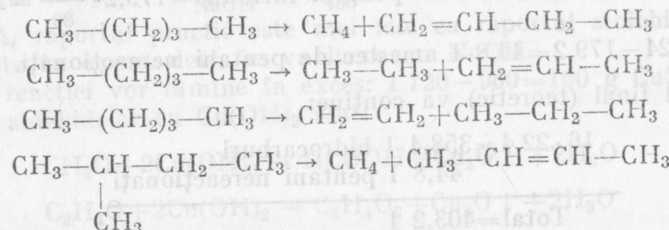
$$\overset{0,04(y-18,5544)}{H_2O}+\overset{a}{SO_3}\rightarrow H_2SO_4 \qquad a=0,1777(y-18,5544) \text{ kg } SO_3 \text{ reacționat}$$
$$18 \qquad 80$$

Se poate scrie egalitatea:

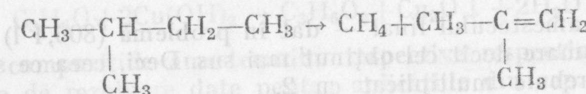
$$0,1777(y-18,5544)+0,2y=0,23193\cdot 80$$

de unde rezultă: $y=57,846$ kg oleum 20% SO_3 liber.

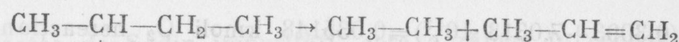
83. a) Ecuațiile reacțiilor de cracare vor fi:



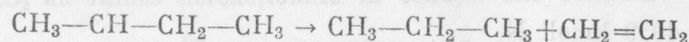
$$CH_3-(CH_2)_3-CH_3\rightarrow CH_4+CH_2=CH-CH_2-CH_3$$
$$CH_3-(CH_2)_3-CH_3\rightarrow CH_3-CH_3+CH_2=CH-CH_3$$
$$CH_3-(CH_2)_3-CH_3\rightarrow CH_2=CH_2+CH_3-CH_2-CH_3$$
$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3\rightarrow CH_4+CH_3-CH=CH-CH_3$$



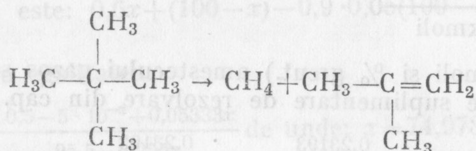
$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3\rightarrow CH_4+CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$$











b) Din: $3 \cdot 22{,}4$ l *n* pentan se obțin:

- 22,4 l CH_4 . . . 22,4 l butenă-1
- 22,4 l C_2H_6 . . . 22,4 l C_3H_6
- 22,4 l C_2H_4 . . . 22,4 l C_3H_8

Din: $4 \cdot 22{,}4$ l *i* pentan se obțin:

- 22,4 l CH_4 . . . 22,4 l butenă-2
- 22,4 l CH_4 . . . 22,4 l *i* butenă
- 22,4 l C_2H_6 . . . 22,4 l propenă
- 22,4 l C_3H_8 . . . 22,4 l etenă

Din: $1 \cdot 22{,}4$ l neopentan se obțin: 22,4 l CH_4 . . . 22,4 l *i* butenă.
Numărul de atomi de C primari din *n* pentan: *i* pentan: neopentan se găsesc în raportul: 2 : 3 : 4, adică: 1 : 1,5 : 2.
Amestecul gazos va conține: *n* pentan: *i* pentan: neopentan=3 : 4 : 1 (așa cum s-a specificat mai sus).

Volumul amestecului$=3 \cdot 22{,}4+4 \cdot 22{,}4+1 \cdot 22{,}4=179{,}2$ l pentani reacționați.

Volumul amestecului de pentani introdus$=179{,}2 : \frac{100}{80}=224$ l.

$224-179{,}2=44{,}8$ l amestec de pentani nereacționați.

Amestecul final (teoretic) va conține:

$16 \cdot 22{,}4=358{,}4$ l hidrocarburi
44,8 l pentani nereacționați

Total=403,2 l

Volumul amestecului final — dat în problemă (806,4 l) — este de două ori mai mare decît cel obținut mai sus. Deci, ceea ce s-a obținut pînă acum trebuie multiplicat cu 2.

Volumul total al amestecului inițial de pentani supuși descompunerii va fi: 448 l.

Compozițiile amestecurilor gazoase se determină urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare de la cap. 2.2.

84. a) Cantitatea de $CuSO_4$ din cei 7 l sol. $2N=\frac{7 \cdot 80 \cdot 2}{1}=1\,120$ g $CuSO_4$.

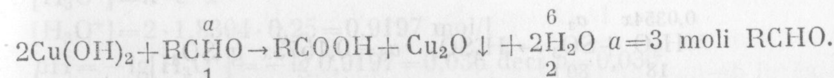
Masa soluției de $CuSO_4$ $2N=1{,}2 \cdot 7000=8\,400$ g

Cantitatea de NaOH din cei 8 l sol. $1{,}5\ N=\frac{1{,}5 \cdot 40 \cdot 8}{1}=480$ g NaOH

Masa soluției de NaOH 1,5 $N=1{,}5 \cdot 8\,000=12\,000$ g

Masa H_2O din cele două soluții$=8\,400-1\,120+12\,000-480=18\,800$ g $H_2O=18{,}8$ l H_2O

$18{,}908-18{,}8=0{,}108$ l $H_2O=108$ g H_2O echivalent cu 6 moli H_2O care au rezultat în urma reacției de reducere:

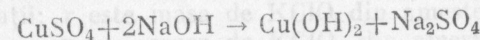


$$2Cu(OH)_2+\underset{1}{\overset{a}{RCHO}} \rightarrow RCOOH+Cu_2O\downarrow+\underset{2}{\overset{6}{2H_2O}} \quad a=3 \text{ moli RCHO.}$$

Deci $n=3$. Amestecul A va conține primele trei aldehide: CH_2O, C_2H_4O, C_3H_6O și primele trei cetone: C_3H_6O, C_4H_8O, $C_5H_{10}O$.
Astfel: $m_A=30+44+58+58+72+86=348$ g.

Compoziția amestecului se determină urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare din cap. 2.3.

b, c) Reacția este următoarea:



$$CuSO_4+2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2+Na_2SO_4$$

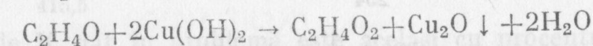
Raportul stoichiometric este: $\frac{CuSO_4}{NaOH}=\frac{160}{2 \cdot 40}=2$

Raportul practic este: $\frac{CuSO_4}{NaOH}=\frac{1\,120}{480}=2{,}33$

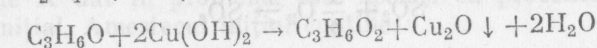
Pentru că, raportul practic este mai mic ca raportul stoichiometric, $CuSO_4$ este în exces, deci, se va lucra cu NaOH.
În urma reacției vor rămîne în exces: $1\,120-960=160$ g $CuSO_4$.
Reacțiile aldehidelor cu $Cu(OH)_2$ sînt:



$$CH_2O+2Cu(OH)_2 \rightarrow HCOOH+Cu_2O\downarrow+2H_2O$$



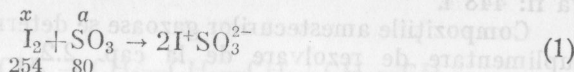
$$C_2H_4O+2Cu(OH)_2 \rightarrow C_2H_4O_2+Cu_2O\downarrow+2H_2O$$



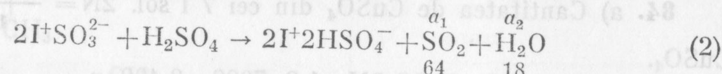
$$C_3H_6O+2Cu(OH)_2 \rightarrow C_3H_6O_2+Cu_2O\downarrow+2H_2O$$

Se pot afla compozițiile amestecurilor respective respectînd indicațiile suplimentare de rezolvare date pentru aplicațiile din cap. 2.4.

85. a) Ecuaţiile reacţiilor sînt:



$$\underset{254}{\overset{x}{I_2}} + \underset{80}{\overset{a}{SO_3}} \rightarrow 2I^+SO_3^{2-} \qquad (1)$$

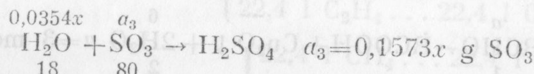


$$2I^+SO_3^{2-} + H_2SO_4 \rightarrow 2I^+2HSO_4^- + \underset{64}{\overset{a_1}{SO_2}} + \underset{18}{\overset{a_2}{H_2O}} \qquad (2)$$

$a = \frac{80x}{254} = 0,3149x$ g SO_3 necesar în reacţia (1)

$$a_2 = \frac{18x}{254} \text{ g } H_2O$$

$\frac{50}{100}\cdot\frac{18x}{254} = \frac{9x}{254} = 0,0354x$ g H_2O reacţionează cu SO_3-ul din oleum.



$$\underset{18}{\overset{0,0354x}{H_2O}} + \underset{80}{\overset{a_3}{SO_3}} \rightarrow H_2SO_4 \qquad a_3 = 0,1573x \text{ g } SO_3$$

$0,3149x + 0,1573x = 0,47223x$ g SO_3 sînt conţinute în oleum

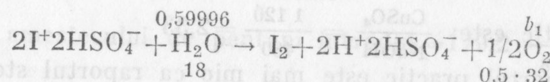
$\frac{20}{100}\cdot 40 = 0,47223x$ de unde: $x = 16,94$ g I_2 se dizolvă în oleum

$$\eta_{dizolvare} = \frac{16,94}{20}\cdot 100 = 84,7\%.$$

b) $C = V_2O_5$

$t = 400-500°C$.

Reacţia secundară care se produce este următoarea:

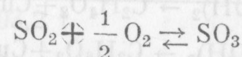


$$2I^+2HSO_4^- + \underset{18}{\overset{0,59996}{H_2O}} \rightarrow I_2 + 2H^+2HSO_4^- + \underset{0,5\cdot 32}{\overset{b_1}{1/2O_2}}$$

$b_1 = 0,533$ g O_2

Ţinînd seama de reacţia (2) de la pct. a) se determină:

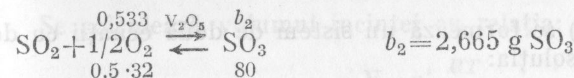
$$a_1 = \frac{64\cdot 16,94}{254} = 4,268 \text{ g } SO_2$$



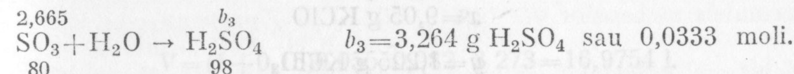
$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows SO_3$$

Raportul stoichiometric este: $\frac{SO_2}{O_2} = \frac{64}{16} = 4.$

Raportul practic este: $\frac{SO_2}{O_2} = \frac{4,268}{0,533} = 8,007 \Rightarrow SO_2$ este în exces, deci se va lucra cu O_2



$$\underset{0,5\cdot 32}{\overset{0,533}{SO_2 + 1/2O_2}} \overset{V_2O_5}{\rightleftarrows} \underset{80}{\overset{b_2}{SO_3}} \qquad b_2 = 2,665 \text{ g } SO_3$$



$$\underset{80}{\overset{2,665}{SO_3}} + H_2O \rightarrow \underset{98}{\overset{b_3}{H_2SO_4}} \qquad b_3 = 3,264 \text{ g } H_2SO_4 \text{ sau } 0,0333 \text{ moli.}$$

Masa soluţiei de $H_2SO_4 = \frac{1\,000\cdot 0,0333}{2} + 3,264 = 19,914$ g

Volumul soluţiei de $H_2SO_4 = \frac{19,914}{1,1} = 18,1036$ cm^3

Molaritatea soluţiei $= \frac{0,0333}{18,1036}\cdot 1\,000 = 1,8394$ mol/l

$[H_3O^+] = n\cdot c\cdot\alpha$

$[H_3O^+] = 2\cdot 1,8394\cdot 0,25 = 0,9197$ mol/l

$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg 0,9197 = 0,036$ deci $p = 0,036$

c) Amestecul A conţine:

0,533 g O_2

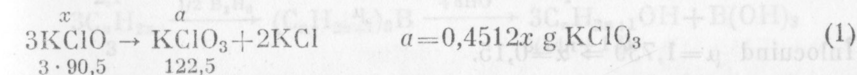
4,268 g SO_2

iar compoziţia se calculează urmărind indicaţiile suplimentare de rezolvare din cap. 2.2.

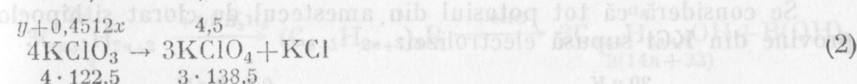
d) Culoarea soluţiei de iod în oleum este albastru-violet.

86. a) Notaţii: x este masa de KClO din amestec;
y — masa de $KClO_3$ din amestec.

La calcinare au loc reacţiile:



$$\underset{3\cdot 90,5}{\overset{x}{3KClO}} \rightarrow \underset{122,5}{\overset{a}{KClO_3}} + 2KCl \qquad a = 0,4512x \text{ g } KClO_3 \qquad (1)$$



$$\underset{4\cdot 122,5}{\overset{y+0,4512x}{4KClO_3}} \rightarrow \underset{3\cdot 138,5}{\overset{4,5}{3KClO_4}} + KCl \qquad (2)$$

Din ecuaţia (2) rezultă raportul:

$$\frac{y+0,4512x}{490} = \frac{4,5}{415,5} \quad \text{sau: } y + 0,4512x = 5,30686 \qquad (I)$$

Procentul de K dat în problemă este acelaşi cu procentul de K din amestecul iniţial. Amestecul iniţial conţine:

$$\frac{39}{90,5}x + \frac{39}{122,5}y = 0,4309x + 0,3183y \text{ g K}$$

Se scrie relația:

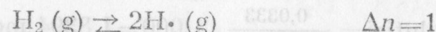
$$\frac{0,4309x+0,3183y}{x+y}=\frac{41,752}{100} \qquad \text{(II)}$$

Din relațiile (I) și (II) se formează un sistem de două ecuații cu două necunoscute care are soluția:

$$x=9,05 \text{ g KClO}$$
$$y=1,225 \text{ g } KClO_3$$

Compozițiile amestecurilor inițial și final se calculează urmărind indicațiile suplimentare de rezolvare din cap. 2.1.

b) Hidrogenul, la temperatură înaltă, disociază astfel:



$$H_2\,(g) \rightleftarrows 2H\cdot\,(g) \qquad \Delta n=1$$

Notații: n este numărul inițial de moli;
α — fracțiunea de moli disociați;
M — masa moleculară a gazului.

Numărul de moli de componenți, la echilibru, va fi:
$(1-\alpha)n$ = numărul de moli de H_2 nedisociați, la echilibru
$2\alpha n$ = numărul de atomi gram de H· la echilibru
Masa gazului $= M \cdot n$
Conform legii conservării masei:

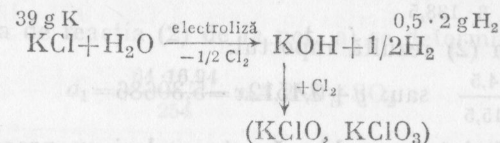
$$M\cdot n=\mu\cdot n(1+\alpha)$$

unde: $\mu n(1+\alpha)$ este masa amestecului gazos la 3 000°C;
μ — masa moleculară aparentă.

$$\text{iar: } \alpha=\frac{M-\mu}{\mu}$$

Înlocuind $\mu=1,739 \Rightarrow \alpha=0,15$.

Se consideră că tot potasiul din amestecul de clorat și hipoclorit provine din KCl supusă electrolizei:



$$\underset{39\text{ g K}}{KCl}+H_2O \xrightarrow[-1/2\,Cl_2]{\text{electroliză}} KOH+\overset{0,5\cdot 2\text{ g}H_2}{1/2H_2}$$
$$KOH \xrightarrow{+Cl_2} (KClO,\ KClO_3)$$

39 g K .... 0,5 · 2 g H_2

$\frac{41,752}{100}\cdot 10,275$ g K .... b $\qquad b=0,11$ g H_2 sau 0,055 moli H_2

Numărul total de moli (n') din amestecul la $p=1$ atm și temp. = 3 000°C este:

$$n'=(1+\alpha)n=(1+0,15)0,055 \text{ moli}$$

Se calculează volumul incintei cu relația:

$$V=n'\frac{RT}{p}$$

$$V=(1+0,15)0,055\cdot 0,082\cdot 3\,273=16,9754 \text{ l.}$$

Presiunea în incintă, atunci cînd nu conține decît 0,055 moli H_2, va fi:

$$p_{H_2}=\frac{0,055\cdot 0,082\cdot 273}{16,9754}=0,0725 \text{ atm, respectiv: } 55,123 \text{ mm Hg.}$$

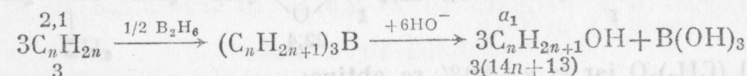
Presiunile parțiale ale componentelor în amestec vor fi:

$$p_1=p_{H_2}=\frac{(1-\alpha)n}{(1+\alpha)n}\cdot p=\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot p=\frac{1-0,15}{1+0,15}\cdot 1=0,739 \text{ atm.}$$

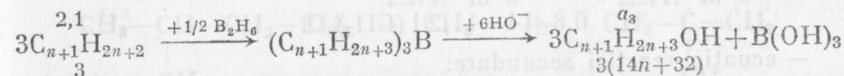
$$p_2=p_{H\cdot}=\frac{2\alpha n}{(1+\alpha)n}\cdot p=\frac{2\alpha}{1+\alpha}\cdot p=\frac{2\cdot 0,15}{1+0,15}\cdot 1=0,261 \text{ atm.}$$

$$K_p=\frac{\frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)^2}\cdot p^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot p}=\frac{4\cdot 0,15^2}{1-0,15^2}\cdot 1=92,0716\cdot 10^{-3} \text{ atm.}$$

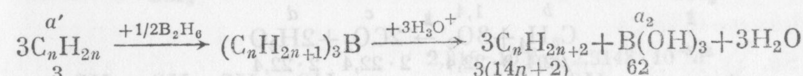
87. a) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



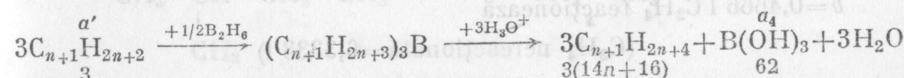
$$\underset{3}{\overset{2,1}{3C_nH_{2n}}} \xrightarrow{1/2\ B_2H_6} (C_nH_{2n+1})_3B \xrightarrow{+6HO^-} \underset{3(14n+18)}{\overset{a_1}{3C_nH_{2n+1}OH}}+B(OH)_3$$



$$\underset{3}{\overset{2,1}{3C_{n+1}H_{2n+2}}} \xrightarrow{+1/2\ B_2H_6} (C_{n+1}H_{2n+3})_3B \xrightarrow{+6HO^-} \underset{3(14n+32)}{\overset{a_3}{3C_{n+1}H_{2n+3}OH}}+B(OH)_3$$



$$\underset{3}{\overset{a'}{3C_nH_{2n}}} \xrightarrow{+1/2B_2H_6} (C_nH_{2n+1})_3B \xrightarrow{+3H_3O^+} \underset{3(14n+2)}{3C_nH_{2n+2}}+\underset{62}{\overset{a_2}{B(OH)_3}}+3H_2O$$



$$\underset{3}{\overset{a'}{3C_{n+1}H_{2n+2}}} \xrightarrow{+1/2B_2H_6} (C_{n+1}H_{2n+3})_3B \xrightarrow{+3H_3O^+} \underset{3(14n+16)}{3C_{n+1}H_{2n+4}}+\underset{62}{\overset{a_4}{B(OH)_3}}+3H_2O$$

$$a_1=2,1(14n+18) \text{ g } C_nH_{2n+1}OH; \quad a_2=\frac{62a'}{3} \text{ g } B(OH)_3$$

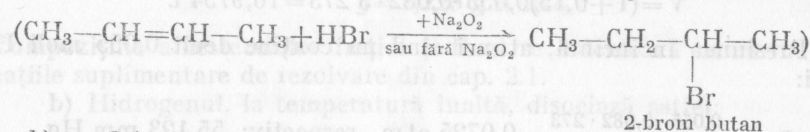
$a_3=2,1(14n+32)$ g $C_{n+1}H_{2n+3}OH$; $a_4=\frac{62a'}{3}$ g $B(OH)_3$

$a_2+a_4=86,8$; $\frac{62a'}{3}\cdot 2=86,8$ de unde: $a'=2,1$ moli

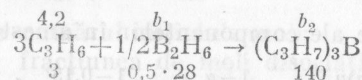
$a_1+a_3=281,4$; $2,1(14n+18)+2,1(14n+32)=281,4$ de unde: $n=3$.

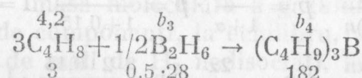
Formulele alchenelor vor fi $CH_2=CH-CH_3$ propena

$CH_3-CH=CH-CH_3$ 2-butena.



b) $a=2,1\cdot 42+2,1\cdot 56=411,6$ g.



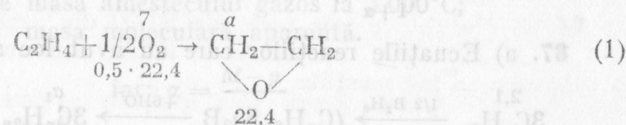


$b=b_2+b_4=196+254,8=450,8$ g.

$x=b_1+b_3=19,6+19,6=39,2$ g B_2H_6

88. b) Ecuaţiile reacţiilor care au avut loc sînt:

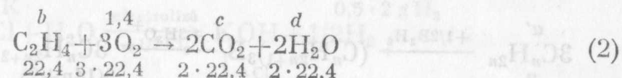
— ecuaţia reacţiei principale:



$a=14$ l $(CH_2)_2O$ iar la $\eta=80\%$ se obţine:

$0,8\cdot 14=11,2$ l $(CH_2)_2O$.

— ecuaţia reacţiei secundare:



$b=0,4666$ l C_2H_4 reacţionează

(C_2H_4 nereacţionată $=6,3333$ l)

$c=0,9333$ l CO_2

$d=0,9333$ l H_2O

Amestecul obţinut în urma reacţiei conţine:

11,2 l $(CH_2)_2O$
60 l H_2
15,9333 l CO_2
6,3333 l C_2H_4
0,9333 l H_2O

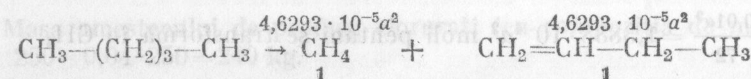
Volum total $=94,3999$ l amestec.

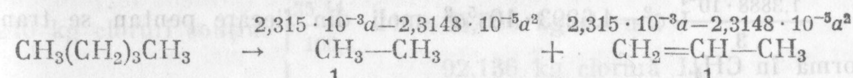
Compoziţia acestui amestec de gaze se determină urmărind indicaţiile suplimentare de rezolvare de la cap. 2.2.

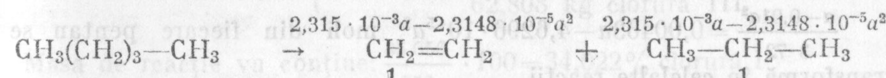
c) $x_{(CH_2)_2O}=\frac{11,2}{18}\cdot 100=62,222\%$

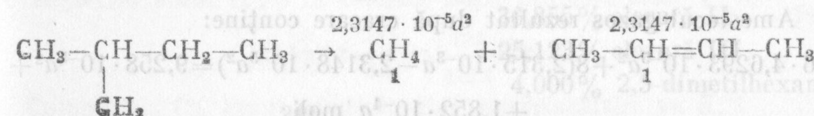
$x_{CO_2}=100\%$ pentru că 1,4 l O_2 se transformă total în CO_2.

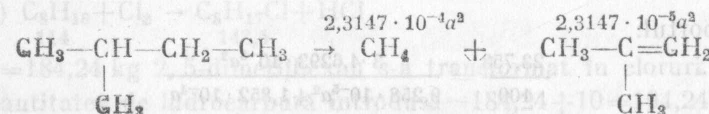
89. Ecuaţiile reacţiilor de cracare ale celor trei pentani izomeri sînt:

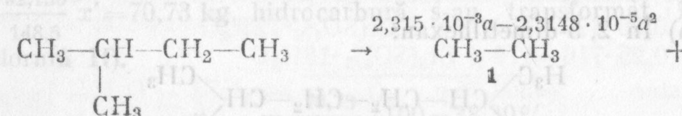


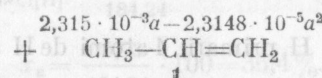


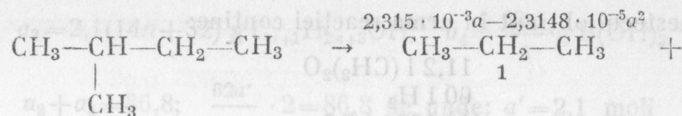


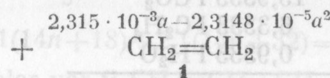


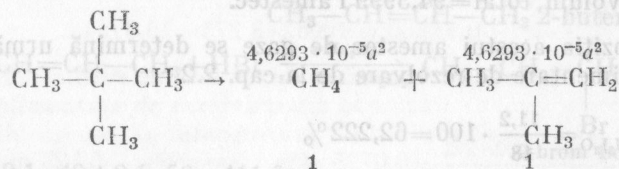












$\frac{a}{100} \cdot a = 0{,}01a^2$ g pentani se transformă în CH_4.

$\frac{0{,}01a^2}{72} = 1{,}3888 \cdot 10^{-4}a^2$ moli pentani se transformă în CH_4.

$\frac{1{,}3888 \cdot 10^{-4}}{3}a^2 = 4{,}6293 \cdot 10^{-5}a^2$ moli din fiecare pentan se transformă în CH_4.

$\frac{a - 0{,}01a^2}{3 \cdot 72} = 0{,}00463a - 4{,}6296 \cdot 10^{-5}a^2$ moli din fiecare pentan se transformă în celelalte reacții.

Amestecul gazos rezultat după cracare conține:

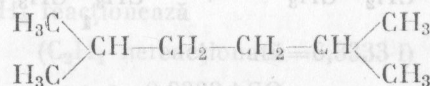
$$6 \cdot 4{,}6293 \cdot 10^{-5}a^2 + 8(2{,}315 \cdot 10^{-3}a - 2{,}3148 \cdot 10^{-5}a^2) = 9{,}258 \cdot 10^{-5}a^2 + \\ + 1{,}852 \cdot 10^{-4}a \text{ moli}$$

Din raportul:

$$\frac{23{,}753}{100} = \frac{3 \cdot 4{,}6293 \cdot 10^{-5}a^2}{9{,}258 \cdot 10^{-5}a^2 + 1{,}852 \cdot 10^{-4}a}$$

rezultă: $a = 0{,}37634$

90. a) În 2, 5-dimetilhexan:



se găsesc: 12 atomi de H primari; 4 atomi de H secundari și 2 atomi de H terțiari.

Notație: clorură I este clorura care rezultă prin substituția atomului de H primar.

clorură II — clorura care rezultă prin substituția atomului de H secundar.

clorură III — clorura care rezultă prin substituția atomului de terțiar.

Proporțiile — din cei 3 produși — obținute vor fi:

$$\frac{12 \cdot 1}{12 \cdot 1 + 2 \cdot 4{,}43 + 4 \cdot 3{,}25} \cdot 100 = 35{,}44\% \text{ clorură I}$$

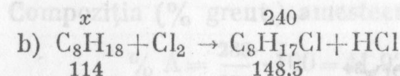
$$\frac{4 \cdot 3{,}25}{12 \cdot 1 + 2 \cdot 4{,}43 + 4 \cdot 3{,}25} \cdot 100 = 38{,}39\% \text{ clorură II}$$

$$\frac{2 \cdot 4{,}43}{12 \cdot 1 + 2 \cdot 4{,}43 + 4 \cdot 3{,}25} \cdot 100 = 26{,}17\% \text{ clorură III.}$$

Masa amestecului de produși clorurați (cu compoziția de mai sus) este: $250 - 0{,}04 \cdot 250 = 240$ kg.

240 kg cloruri conțin: $\frac{35{,}44}{100} \cdot 240 = 85{,}056$ kg clorură I
92,136 kg clorură II
62,808 kg clorură III.

Masa de reacție va conține: $\frac{85{,}056}{250} \cdot 100 = 34{,}022\%$ clorură I
36,855% clorură II
25,123% clorură III
4,000% 2,5-dimetilhexan.

b) 

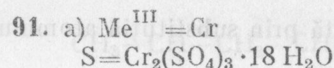
$x = 184{,}24$ kg 2, 5-dimetilhexan s-a transformat în cloruri.

Cantitatea de hidrocarbură introdusă $= 184{,}24 + 10 = 194{,}24$ kg.

$\frac{x'}{114} = \frac{92{,}136}{148{,}5}$ $x' = 70{,}73$ kg hidrocarbură s-au transformat în produs util (clorură II).

$$\eta_{Cl(II)} = \frac{70{,}73}{184{,}24} \cdot 100 = 38{,}39\%$$

$$x_u = \frac{70{,}73}{194{,}24} \cdot 100 = 36{,}4\%.$$



91. a) $Me^{III}=Cr$
$S=Cr_2(SO_4)_3\cdot 18\,H_2O$

A are formula: $Me^{I}Cr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$; $M_A=m+460$.

Se presupune că amestecul conține: 1 mol $Cr_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$ și 1 mol alaun.

Deci:

— înainte de încălzire amestecul va conține:

$$4\cdot 3\cdot 16+18\cdot 16+4\cdot 2\cdot 16+12\cdot 18=800\text{ g O}.$$

— după încălzire amestecul va pierde apă ($18+12=30$ moli apă) care conține: $30\cdot 16=480$ g O.

$$x\%=\frac{480}{800}\cdot 100=60\%\text{ deci } x=60.$$

După încălzire: $M_A=m+244$. Se poate scrie egalitatea:

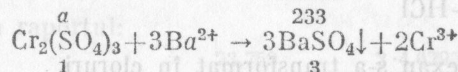
$m+244=280+5\cdot 0{,}6$ de unde: $m=39$ iar $Me^{I}=K$.

Deci: A are formula: $KCr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$.

b) Prin încălzirea soluției se obțin niște sulfați de crom hidratați care conțin apă mai puțină decît cel violet (prezent în problemă și notat cu S). Aceștia sînt de culoare verde și în ei resturile de sulfat sînt legate în parte covalent de atomul central. Se mai numesc și acidocomplecși. Acești sulfați imprimă soluției V culoarea verde.

c) Amestecul solid, în urma încălzirii pierde apă (30 moli H_2O sau 540 g). Deci, din: 1 mol alaun+1 mol sulfat$=499+716=1\,215$ g amestec se pierd 540 g H_2O vapori. Aceasta în procente se exprimă astfel:

$$\Delta\%=\frac{540}{1\,215}\cdot 100=44{,}444\,\%$$



$$\overset{a}{Cr_2(SO_4)_3}+3Ba^{2+}\rightarrow \overset{\frac{174{,}75}{233}}{3BaSO_4}\downarrow+2Cr^{3+}$$
$$\quad 1 \qquad\qquad\qquad\quad 3$$

$$a=0{,}25\text{ moli } Cr_2(SO_4)_3.$$

Înainte de încălzire, amestecul conține:

$0{,}25\cdot 499=124{,}75$ g $KCr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$
$0{,}25\cdot 716=179$ g $Cr_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$

Masa amestec $=303{,}75$ g.

La încălzire masa acestui amestec scade cu:

$$303{,}74\cdot\frac{44{,}444}{100}=135\text{ g}.$$

Tabelul 5.2. **Calculul compozițiilor pe elemente ale amestecurilor solide care intervin în problema 91, înainte și după încălzire**

Înainte de încălzire		După încălzire	
$KCr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ $Cr_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$	% $m_{am.}=1\,215$ g	$KCr(SO_4)_2$ $Cr_2(SO_4)_3$	% $m_{am.}=675$ g
K: $1\cdot 39=39$	$\frac{39}{1215}\cdot 100=3{,}21$	K: $39\cdot 1=39$	$\frac{39}{675}\cdot 100=5{,}777$
Cr: $3\cdot 52=156$	12,837	Cr: $3\cdot 52=156$	23,111
S: $(2+3)\cdot 32=160$	13,169	S: $5\cdot 32=160$	23,704
H: $(12+18)\cdot 2=60$	4,94	—	—
O: $[(3+2)\cdot 4+12+18]\cdot 16=100$	65,844	O: $(8+12)\cdot 16=320$	47,408

În tabelul 5.2 se centralizează rezultatele obținute pentru compozițiile pe elemente ale amestecurilor înainte și după încălzire.

d) Raportul masic A : S în amesec înainte de încălzire este:

$$\frac{A}{S}=\frac{499}{716}=1:1{,}4348$$

Compoziția (% greut.) amestecului înainte de încălzire este:

$$\%\,A=\frac{499}{1\,215}\cdot 100=41{,}07\%\text{ și } 58{,}93\%\text{ S}.$$

Raportul masic A : S în amestec după încălzire este:

$$\frac{A}{B}=\frac{283}{392}=1:1{,}385.$$

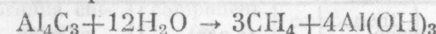
Compoziția (% greut.) amestecului după încălzire va fi:

$$\%\,A=\frac{283}{675}\cdot 100=41{,}926\%\text{ și } 58{,}074\%\text{ S}.$$

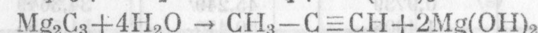
92. a) $\bar{M}_{amestec}=\rho\cdot 22{,}4=1{,}25\cdot 22{,}4=28$; $28=\frac{50}{100}\cdot M_1+\frac{50}{100}\cdot M_2$ (1).

Gazele de mase molare M_1 și M_2 sînt hidrocarburi care provin din hidroliza carburilor (saline).

Exemple:



$Al_4C_3+12H_2O\rightarrow 3CH_4+4Al(OH)_3$



$Mg_2C_3+4H_2O\rightarrow CH_3-C\equiv CH+2Mg(OH)_2$

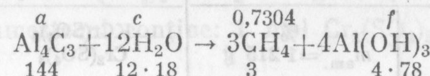


$CaC_2+2H_2O\rightarrow HC\equiv CH+Ca(OH)_2$

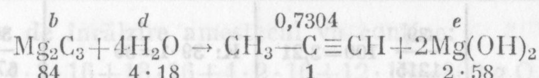
Două din aceste gaze sînt conținute în G_1. Convine soluția: CH_4, $CH_3-C\equiv CH$ (metan, propină), iar salinele vor fi: Al_4C_3 și Mg_2C_3.

b) $\frac{40,904}{28}=1,4608$ moli gaz G_1 care conține: $\begin{cases} 0,7304 \text{ moli } CH_4 \\ 0,7304 \text{ moli } C_3H_4 \end{cases}$

Din reacțiile:



$$\overset{a}{\underset{144}{Al_4C_3}}+\overset{c}{\underset{12\cdot 18}{12H_2O}} \rightarrow \overset{0,7304}{\underset{3}{3CH_4}}+\overset{f}{\underset{4\cdot 78}{4Al(OH)_3}}$$



$$\overset{b}{\underset{84}{Mg_2C_3}}+\overset{d}{\underset{4\cdot 18}{4H_2O}} \rightarrow \overset{0,7304}{\underset{1}{CH_3-C\equiv CH}}+\overset{e}{\underset{2\cdot 58}{2Mg(OH)_2}}$$

rezultă: $a=35,0592$ g Al_4C_3 respectiv 0,2435 moli

$b=61,3536$ g Mg_2C_3 respectiv 0,7304 moli

$c=52,5888$ g H_2O

$d=52,588$ g H_2O

$e=84,7264$ g $Mg(OH)_2$ respectiv 1,4608 moli

$f=75,9616$ g $Al(OH)_3$

G_1 are masa 40,904 g.

Compoziția % greut. a acestui amestec gazos echimolar este:

$\frac{0,7304\cdot 16}{40,904}\cdot 100=28,57\%$ CH_4 și 71,43% C_3H_4.

S are masa: $a+b=35,0592+61,3536=96,4128$ g și compoziția (% greut.): $\frac{35,0592}{96,4128}\cdot 100=36,364\%$ Al_4C_3 și 63,636% Mg_2C_3 iar compoziția % moli este: 25% Al_4C_3 și 75% Mg_2C_3.

Notînd cu x — cantitatea de apă în exces, putem considera următoarele:

100 g H_2O introdusă ....6,833 g H_2O în exces

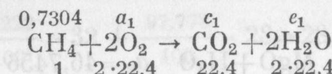
$52,5888\cdot 2=105,1776$ g H_2O ....x g

$x=7,1868$ g H_2O, rămîne în S_1 (tabelul 5.3).

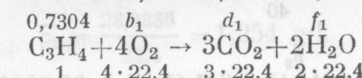
Tabelul 5.3. **Calculul compoziției soluției S_1**

Componentul (formula chimică)	Masa component (g)	Nr. moli component în S_1	Compoziția S_1 % greut.	Compoziția S_1 % moli
$Al(OH)_3$	75,9616	0,9739	45,249	34,3649
$Mg(OH)_2$	84,7264	1,4608	50,470	51,5455
H_2O	7,1868	0,3993	4,281	14,0896
Masa soluției S_1=167,8748 g				

Ecuațiile reacțiilor de ardere sînt:



$$\overset{0,7304}{\underset{1}{CH_4}}+\overset{a_1}{\underset{2\cdot 22,4}{2O_2}} \rightarrow \overset{c_1}{\underset{22,4}{CO_2}}+\overset{e_1}{\underset{2\cdot 22,4}{2H_2O}}$$



$$\overset{0,7304}{\underset{1}{C_3H_4}}+\overset{b_1}{\underset{4\cdot 22,4}{4O_2}} \rightarrow \overset{d_1}{\underset{3\cdot 22,4}{3CO_2}}+\overset{f_1}{\underset{2\cdot 22,4}{2H_2O}}$$

$a_1=32,722$ l O_2 $d_1=49,083$ l CO_2

$b_1=65,444$ l O_2 $e_1=32,722$ l H_2O

$c_1=16,361$ l CO_2 $f_1=32,722$ l H_2O

Aer teoretic consumat pentru ardere: $(32,722+65,444)5=490,830$ l.

100 l aer consumat teoretic ....10 l aer în exces

490,830 l ....y

$y=49,083$ l aer în exces.

Total litri aer folosit pentru ardere=539,913 l.

Rezultatele obținute din calculele referitoare la amestecul gazos G_2 și la filtrul F_1 se centralizează în tabelele 5.4 și 5.5

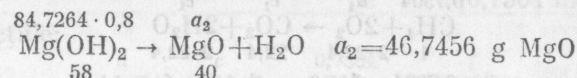
Tabelul 5.4. **Calculul caracteristicilor amestecului G_2 înainte și după răcire**

Condiții de lucru	Formulă component	Volum (c.n.) component în amestec	Volum (c.n.) amestec	Masa moleculară medie amestec	Masa amestec (în cond. de lucru)	Compoziția G_2 % greut.	Compoziția G_2 % moli
Înainte de răcire	CO_2	65,444				17,489	11,429
	H_2O	65,444				7,1544	11,429
	O_2	9,8166	572,635	28,7543	735,3767	1,9075	1,714
	N_2	431,9304				73,4491	75,428
După răcire	CO_2	65,444				18,835	12,903
	O_2	9,8166	507,191	30,1419	682,4874	2,055	1,936
	N_2	431,9304				79,11	85,161

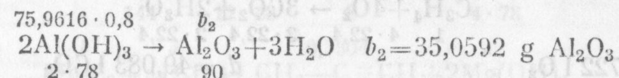
Tabelul 5.5. **Calculul caracteristicilor amestecului F_1**

Componentul (formula chimică)	Masa component (g)	Nr. moli component	Masa amestec (g)	Compoziția F_1 % greut.	Compoziția F_1 % moli
$Mg(OH)_2$	84,7264	1,4608		52,727	60
$Al(OH)_3$	75,9616	0,9739	160,688	47,273	40

Ecuațiile reacțiilor care au loc la calcinare sînt:



$$\underset{58}{Mg(OH)_2} \xrightarrow{} \underset{40}{MgO} + H_2O \qquad a_2 = \frac{84,7264 \cdot 0,8 \cdot 40}{58}\; ;\; a_2 = 46,7456 \text{ g MgO}$$



$$\underset{2 \cdot 78}{2Al(OH)_3} \rightarrow \underset{90}{Al_2O_3} + 3H_2O \qquad b_2 = 35,0592 \text{ g } Al_2O_3$$

(deasupra: $75,9616 \cdot 0,8$ și b_2)

Cu rezultatele obținute, referitoare la amestecul F_2, se formează tabelul 5.6.

Tabelul 5.6. **Calculul caracteristicilor amestecului F_2**

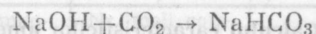
Component (formula chimică)	Masa component în amestec (g)	Nr. moli component în amestec	Masa amestec (g)	Compoziția F_2 % greut.	% moli
MgO	46,7456	1,1686		41,0256	30,769
Al_2O_3	35,0592	0,3895		30,7692	10,255
$Mg(OH)_2$	16,9453	0,2922	113,9424	14,8718	7,694
$Al(OH)_3$	15,1923	1,9477		13,3333	51,282

c) Volumul amestecului de gaze G_2 înainte și după răcire este același, el fiind închis în incinta de volum 43,67 l (presiunea variază). Densitățile lui G_2 înainte (ρ_1') și după (ρ_2') răcire vor fi:

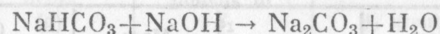
$$\rho_1' = \frac{17,5411}{43,67} = 0,4017 \text{ g/l și } \rho_2' = \frac{54,7863}{43,67} = 1,2546 \text{ g/l.}$$

d) Volumul lui G_2 în c.n. este: $V_1 = 507,191$ l. Densitatea lui G_2 în c.n. va fi: $\rho_1 = \frac{30,1419}{22,4} = 1,3456$ g/l.

La trecerea prin soluție de NaOH se absoarbe CO_2-ul conform reacțiilor:



$$NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3$$



$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$



sau: $$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

G_2 va conține: 9,8166 l O_2 și va avea compoziția: 2,222% O_2

431,9304 l N_2 97,778% N_2

$V_2 = 441,747$ l

Masa moleculară medie a acestui amestec va fi:

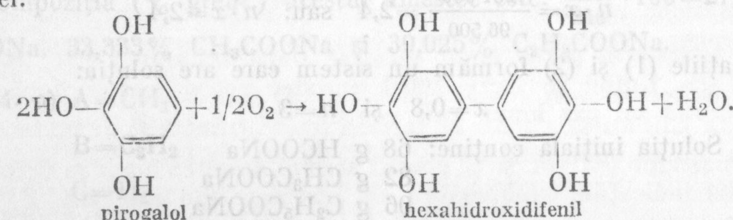
$$\overline{M}_{G_2} = \frac{2,222}{100} \cdot 32 + \frac{97,778}{100} \cdot 28 = 28,0886 \text{ g/mol.}$$

$$\overline{\rho}_2 = \frac{28,0886}{22,4} = 1,254 \text{ g/l.}$$

$$\Delta V_I = V_1 - V_2 = 65,444 \text{ l } (CO_2\text{-ul absorbit}).$$

$$\Delta\rho_I = \rho_1 - \rho_2 = 1,3456 - 1,254 = 0,0916 \text{ g/l.}$$

În urma trecerii prin pirogalol are loc absorbția oxigenului conform reacției:



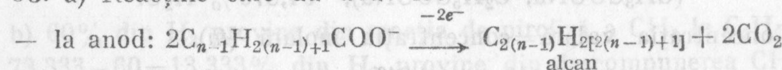
G_2, după trecerea și prin pirogalol (respectiv absorbția O_2) va conține numai N_2: $V_3 = 431,9304$ l și are densitatea.

$$\rho_3 = \rho_{N_2} = \frac{28}{22,4} = 1,25 \text{ g/l.}$$

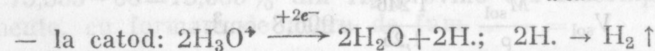
$$\Delta V_{II} = V_2 - V_3 = 9,1866 \text{ l } O_2 \text{ absorbit.}$$

$$\Delta\rho_{II} = \rho_2 - \rho_3 = 1,254 - 1,25 = 0,004 \text{ g/l.}$$

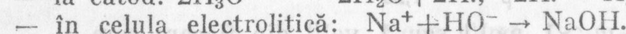
93. a) Reacțiile care au avut loc la electrozi sînt:



— la anod: $2C_{n-1}H_{2(n-1)+1}COO^- \xrightarrow{-2e^-} \underset{\text{alcan}}{C_{2(n-1)}H_{2[2(n-1)+1]}} + 2CO_2$

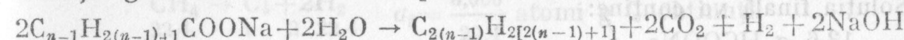


— la catod: $2H_3O^+ \xrightarrow{+2e^-} 2H_2O + 2H\cdot;\quad 2H\cdot \rightarrow H_2\uparrow$



— în celula electrolitică: $Na^+ + HO^- \rightarrow NaOH$.

Ecuația generală de electroliză pentru termenul n va fi:



$$2C_{n-1}H_{2(n-1)+1}COONa + 2H_2O \rightarrow C_{2(n-1)}H_{2[2(n-1)+1]} + 2CO_2 + H_2 + 2NaOH$$

b) Notații: x este randamentul electrolizei;

n — numărul termenului.

Nr. moli gaze rezultate la electroliza cu randament ideal a sărurilor acide $= (n+1)/2$ moli $H_2 + n$ moli $CO_2 + 1$ mol hidrocarburi (C_2H_6 și C_4H_{10} — celelalte hidrocarburi sînt lichide în condițiile electrolizei —) $= 1,5\ (n+1)$ moli.

La randament x, acest număr de moli se modifică astfel: $1{,}5\,(n+1)x$ moli gaze la care corespunde volumul în c.n.:

$$1{,}5 \cdot 22{,}4(n+1)x = 107{,}52 \qquad (1)$$

Cantitatea de curent consumată la electroliză, dacă $\eta=100\%$ va fi:

$$\frac{90}{100} \cdot 257\,333{,}(3) = 231\,600 \text{ C}.$$

De aici se poate afla numărul de moli de săruri de Na care au fost electrolizate (masa moleculară=echivalentul gram). Putem scrie deci relația:

$$n \cdot x = \frac{231\,600}{96\,500} = 2{,}4 \quad \text{sau:} \quad n \cdot x = 2{,}4 \qquad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) formăm un sistem care are soluția:

$$x=0{,}8 \quad \text{și} \quad n=3$$

— Soluția inițială conține: 68 g HCOONa
82 g CH_3COONa
96 g C_2H_5COONa
1 000 g H_2O

Masa sol. inițiale=1 246 g.

Concentrația procentuală: $\frac{68}{1\,246} \cdot 100 = 5{,}457\%$ HCOONa; 6,581% CH_3COONa; 7,705% C_2H_5COONa; 80,257% H_2O.

Concentrația procentuală molară: $\frac{1}{58{,}555} \cdot 100 = 1{,}708\%$ HCOONa (CH_3COONa, C_2H_5COONa); 94,876% H_2O.

Concentrația valară=concentrația molară (m).

$$V_{sol} = \frac{M_{sol}}{\rho} = \frac{1\,246}{1{,}25} = 996{,}8 \text{ cm}^3$$

$m_1=m_2=m_3 \cong 1$ mol/l sau 1 val/l din fiecare sare.

Soluția finală va conține:
13,6 g HCOONa
16,4 g CH_3COONa
19,2 g C_2H_5COONa
1 000 − 2,4·18=956,8 g H_2O
2,4·40=96 g NaOH

Masa sol. finale=1 102 g

Exprimarea concentrațiilor se face prin același mod de calcul ca pentru soluția inițială.

c) $\eta\% = x = 80\%$ (calculat la pct. b)).

Amestecul solid de săruri, înainte de dizolvare conținea:

68 g HCOONa
82 g CH_3COONa
96 g C_2H_5COONa

Masa=246 g.

Compoziția (% greut.) acestui amestec este: $\frac{68}{246} \cdot 100 = 27{,}642\%$ HCOONa, 33,333% CH_3COONa și 39,025% C_2H_5COONa.

94. a) $A=CH_4$
$B=C_2H_2$
$C=H_2$

$$\rho_{CH_4} = \frac{16}{22{,}4} = 0{,}7143 \text{ g/l} \qquad d_{aer}^{CH_4} = \frac{16}{28{,}8} = 0{,}(5)$$

$$\rho_{C_2H_2} = \frac{26}{22{,}4} = 1{,}1607 \text{ g/l} \qquad d_{aer}^{C_2H_2} = 0{,}9027$$

$$\rho_{H_2} = \frac{2}{22{,}4} = 0{,}0893 \text{ g/l} \qquad d_{aer}^{H_2} = 0{,}0694$$

$$\rho_{am} = \frac{0{,}2 \cdot 26 + 0{,}7(3) \cdot 2 + 0{,}0(6) \cdot 16}{22{,}4} = 0{,}3452 \text{ g/l}; \qquad d_{aer}^{am} = 0{,}2685$$

b) 60% din H_2 provine din reacția de piroliză a CH_4 la C_2H_2
73,333−60=13,333% din H_2 provine din descompunerea CH_4 în elemente, cu formare de negru de fum.

$$\overset{a_1}{\underset{22{,}4}{CH_4}} \rightarrow \overset{a_2}{\underset{1}{C\downarrow}} + \overset{13{,}333}{\underset{2 \cdot 22{,}4}{2H_2}} \qquad a_1 = 6{,}666 \text{ l } CH_4 \quad a_2 = \frac{6{,}666}{22{,}4} \text{ atomi g C obținuți.}$$

$$\overset{a_3}{\underset{22{,}4}{CH_4}} \rightarrow \overset{20}{\underset{0{,}5 \cdot 22{,}4}{1/2C_2H_2}} + \overset{60}{\underset{1{,}5 \cdot 22{,}4}{3/2H_2}} \qquad a_3 = 40 \text{ l } CH_4.$$

Volumul de CH_4 consumat la obținerea C_2H_2 și C (volumul de CH_4 transformat) este: 46,666 l CH_4.

Volumul de CH_4 total introdus$=46,666+6,666=53,333$ l CH_4.
Se poate calcula acum:

$$x_{C_2H_2}=\frac{40}{53,333}=0,75$$

$$x_C=\frac{6,666}{53,333}=0,125$$

$$\eta_{C_2H_2}=\frac{40}{46,666}\cdot 100=86,956\%$$

$$\eta_C=\frac{6,666}{46,666}\cdot 100=14,286\%$$

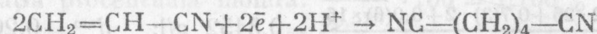
c) Amestecul gazos binar rezultat după separarea CH_4 conţine: H_2 şi C_2H_2. Luînd în lucru 100 l amestec gazos ternar, după separare, rezultă un gaz binar care conţine: 20 l C_2H_2 şi 73,333 l H_2.

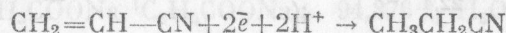
Compoziţia (% vol. şi % greut.) acestui amestec binar se determină urmărind indicaţiile suplimentare de rezolvare din cap. 2.2.

Cel mai greu component al amestecului binar este C_2H_2.

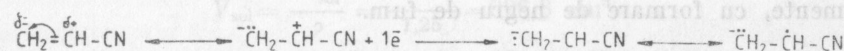
$$d_{C_2H_2}^{am.\ binar}=\frac{7,142}{26}=0,2747.$$

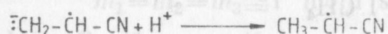
95. a) Produsul principal, P este adiponitrilul: NC—$(CH_2)_4$—CN
Produsul secundar S este propionitrilul: CH_3CH_2—CN
Ecuaţiile reacţiilor care au avut loc la catod sînt:

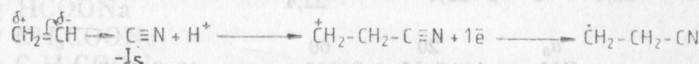


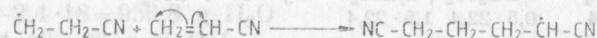


Mecanismul reacţiilor este:

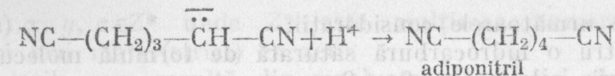


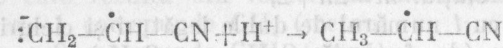


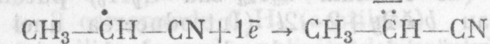


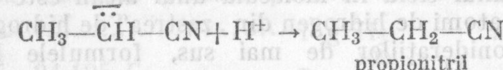






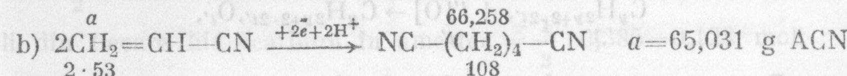


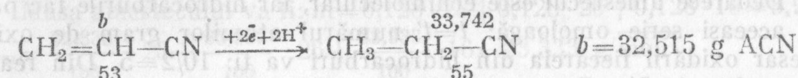




La nivelul catodului, reacţia cu formare de adiponitril va fi favorizată de o concentraţie mare în acrilonitril şi o proporţie de protoni cît mai stabilizaţi. Aceasta explică utilizarea sărurilor cuaternare de amoniu care se absorb pe electrod diminuînd puternic concentraţia protonilor.

Reacţia trebuie să aibă loc în solvenţi polari, ceea ce face să crească randamentul în adiponitril. Este necesar ca soluţia să conţină un donor de protoni care joacă un rol de inhibitor de lanţ, împiedicînd polimerizarea anodică (anionică). De obicei, acesta este un acid Brőnsted sau o substanţă polară ca: H_2O, NH_4^+ alcooli etc.





Amestecul binar (P+S) conţine: 55 g S+108 g P=163 g ($\%S=\frac{55}{163}\cdot 100=33,742\%$ şi 66,258% P).

Cantitatea de ACN netransformat$=\frac{25}{75}(65,031+32,515)=32,515$ g ACN.

Amestecul va conţine deci:

33,742 g S
66,258 g P
32,515 g ACN

Masa amestec=132,515 g

Compoziţia acestui amestec se determină urmărind indicaţiile suplimentare de rezolvare din capitolul 2.3.

$$x=55+108+53=216 \text{ g.}$$

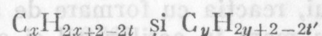
c) ACN introdus$=\frac{100}{75}\cdot 53\cdot 3=212$ g ACN.

96. Fie următoarele consideraţii:

— pentru o hidrocarbură saturată de formulă moleculară C_nH_m se poate scrie relaţia: $m=2n+2$;

— notînd cu t numărul de duble legături şi cicluri ale unei hidrocarburi oarecare (de formulă C_xH_a sau C_yH_b) putem scrie relaţia: $a=2x+2-2t$, sau $b=2y+2-2t$ (Introducerea unei duble legături sau închiderea unui ciclu în molecula unui alcan este echivalentă cu eliminarea a doi atomi de hidrogen din „zestrea" de hidrogen a acestuia).

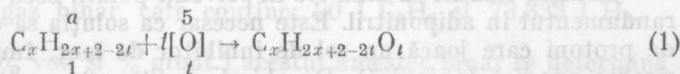
Conform coniderațiilor de mai sus, formulele hidrocarburilor se pot scrie:



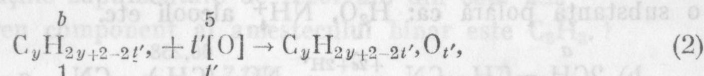
$$C_xH_{2x+2-2t} \text{ şi } C_yH_{2y+2-2t'}$$

În urma descompunerii $H_2O_2(H_2O_2 \rightarrow H_2O+[O])$ au rezultat 10 atomi gram de oxigen.

Ecuaţiile reacţiilor de oxidare a hidrocarburilor vor fi:



$$\overset{a}{\underset{1}{C_xH_{2x+2-2t}}}+\overset{5}{\underset{t}{t[O]}} \rightarrow C_xH_{2x+2-2t}O_t \qquad (1)$$



$$\overset{b}{\underset{1}{C_yH_{2y+2-2t'}}}+\overset{5}{\underset{t'}{t'[O]}} \rightarrow C_yH_{2y+2-2t'}O_{t'} \qquad (2)$$

Deoarece amestecul este echimolecular, iar hidrocarburile fac parte din aceeaşi serie omoloagă: $t=t'$ numărul atomilor gram de oxigen necesar oxidării fiecăreia din hidrocarburi va fi: $10/2=5$. Din reacţia (1) rezultă: $t=5/a$. Se pun condiţiile: $t \in N$ şi $a=5k$. Corespunde problemei cazul: $k=1$; $a=5$; $t=1$. Seria omoloagă este C_mH_{2m} (alchene sau cicloalcani).

Condiţiile în care se face oxidarea corespund însă mai degrabă seriei alchenelor decît seriei cicloalcanilor. Formulele celor două hidrocarburi vor fi deci: C_xH_{2x} şi $C_{2x}H_{4x}$.

Masele moleculare ale acestora vor fi: $M_{C_xH_{2x}}=14x$

$$M_{C_{2x}H_{4x}}=28x$$

Masa amestecului va fi:

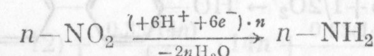
$$5\cdot 14x=70x \text{ g } C_xH_{2x}$$
$$5\cdot 28x=140x \text{ g } C_{2x}H_{4x}$$
$$m_{am.}=210\,x \text{ g}$$

Compoziţia (% greut.) amestecului este

$$\frac{70x}{210x}\cdot 100=33{,}333\,\%\ C_xH_a;\ 66{,}667\,\%\ C_yH_b$$

97. a) $x, y, z \in Z^*$ unde Z^* este mulţimea numerelor întregi, pozitive şi mai mari (strict) ca zero.

b) Valorile care rezultă din rezolvarea inecuaţiei sînt:



$x=1$ corespunde CH_4 (metan)
$y=2$ corespunde C_2H_4 (etenă)
$z=2$ corespunde C_2H_2 (acetilenă)

Trebuie să stabilim formula polinitroderivatului.

$$96\,500 \text{ C} \ \ldots\ldots\ldots\ldots\ 1 \text{ g } H_2 \qquad x=0{,}77 \text{ g } H_2$$
$$0{,}9\cdot 26\,805{,}555=24\,125 \text{ C} \ \ldots\ldots\ x\cdot\frac{100}{31{,}818}\text{ g } H_2$$

Ecuaţia reacţiei de reducere a polinitroderivatului este:

$$n-NO_2 \xrightarrow[-2nH_2O]{(+6H^++6e^-)\cdot n} n-NH_2$$

Se poate scrie relaţia: $\frac{11}{M}=\frac{0{,}77}{6n}$ de unde $M=84n$, iar pt. $n=2$ rezultă $M=168$ care corespunde celor trei dinitroderivaţi ai C_6H_6 de formulă: $C_6H_4(NO_2)_2$.

c) $\frac{0{,}77}{2}=0{,}385$ moli H_2 consumaţi pentru saturare.

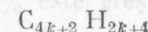
Moli din fiecare hidrocarbură în amestec $=\frac{1}{3}\cdot 0{,}385=0{,}128$ moli

Masa amestecului va fi: $m=0{,}128\cdot 28+0{,}128\cdot 26+0{,}128\cdot 16=8{,}96$ g.

$$\bar{M}_{am}=\frac{33{,}333}{100}\cdot 28+\frac{33{,}333}{100}\cdot 26+\frac{33{,}333}{100}\cdot 16=23{,}333 \text{ g/mol.}$$

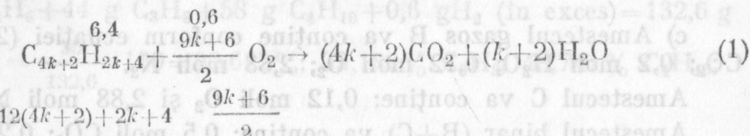
Masa reală a amestecului (m) este 38,4% din masa moleculară medie $\bar{M}_{am}$ a amestecului $\left(\frac{8{,}96}{23{,}333}\cdot 100=38{,}4\%\right)$.

98. a) Formula generală a hidrocarburii aromatice este:



$$C_{4k+2}\,H_{2k+4}$$

Ecuaţia reacţiei de ardere este:



$$\underset{12(4k+2)+2k+4}{\overset{6{,}4}{C_{4k+2}H_{2k+4}}}+\underset{\frac{9k+6}{2}}{\overset{0{,}6}{\frac{9k+6}{2}}}O_2 \rightarrow (4k+2)CO_2+(k+2)H_2O \qquad (1)$$

2,688 l O_2 în exces $\Rightarrow$ N_2 în exces$=2{,}688\cdot 4=10{,}752$ l; $64{,}512-10{,}752=$ $=53{,}76$ l N_2 care s-a introdus o dată cu O_2 reacţionat.

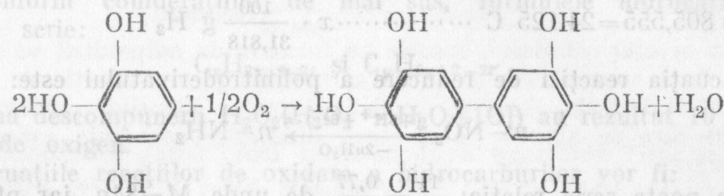
Volum O_2 reacţionat$=53{,}76/4=13{,}44$ l respectiv 0,6 moli O_2 (aşa cum s-a introdus în ecuaţia (1) de mai sus).

Din ecuaţia (1) rezultă raportul:

$$\frac{6,4}{48k+24+2k+4}=\frac{0,6}{\frac{9k+6}{2}}$$ de unde: $k=2$

— A va fi: $C_{10}H_8$

— D provine din reacţia pirogalolului cu oxigenul:

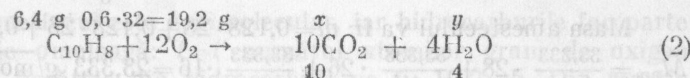


(hexahidroxidifenil de culoare brună)

— E este N_2.

b) Notaţie: m este masa soluţiei de NaOH.

Ecuaţia reacţiei de ardere a hidrocarburii este:



6,4+19,2=25,6 g substanţe au intrat în reacţie.

Rezultă că din reacţie s-au obţinut $x+y=25,6$ g produşi care prin barbotare în soluţia de NaOH s-au absorbit în aceasta, mărindu-i astfel masa la $(m+25,6)$ g. Din relaţia:

$$\frac{112,8}{100}=\frac{m+25,6}{m}$$ rezultă: $m=200$ g soluţie NaOH.

c) Amestecul gazos B va conţine conform ecuaţiei (2): 0,5 moli CO_2; 0,2 moli H_2O; 0,12 moli O_2; 2,88 moli N_2.

Amestecul C va conţine: 0,12 moli O_2 şi 2,88 moli N_2.

Amestecul binar (B+C) va conţine: 0,5 moli CO_2; 0,2 moli H_2O; 0,24 moli O_2; 5,76 moli N_2.

Compoziţiile, masele molare medii şi densităţile acestor amestecuri de gaze se determină urmărind indicaţiile suplimentare de rezolvare din cap. 2.2.

99. a) Formulele hidrocarburilor vor fi:

ALCAN	*ALCHENĂ*	*ALCHINĂ*
C_aH_{2n}	$\boxed{C_nH_{2n}}$	C_bH_{2n}
$2n=2a+2$		$2n=2b-2$
$a=n-1$	$M_{\text{alchenă}}=14n$	$b=n+1$
$\boxed{C_{n-1}H_{2n}}$		$\boxed{C_{n+1}H_{2n}}$
$M_{\text{alcan}}=14n-12$		$M_{\text{alchină}}=14n+12$

I. $\bar{M}_{am.}=0,33(14n-12)+0,33(14n)+0,33(14n+12)=14n$.

$$\frac{0,33(14n-12)}{14n}(14n-12)+\frac{0,33(14n)}{14n}\cdot 14n+\frac{0,33(14n+12)}{14n}(14n+12)=$$
$$=1,8\cdot 22,4=40,32.$$

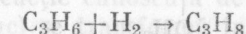
De aici rezultă: $n=3$.

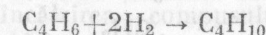
Hidrocarburile vor fi: C_2H_6; C_3H_6 şi C_4H_6.

II. $0,33(14n-12)+0,33(14n)+0,33(14n+12)=40,32$ de unde: $n\cong 3$.

b) $\%\ C_2H_6=\frac{30}{30+42+54}\cdot 100=23,809\%$ (greut.); $33,333\%$ C_3H_6 şi $42,857\%$ C_4H_6.

c) Saturarea amestecului gazos are loc după reacţiile:





Masa amestecului creşte cu: $\frac{110}{100}\cdot 6=6,6$ g.

$\Delta=\frac{6,6}{126}\cdot 100=5,238\%$ este creşterea masei amestecului.

Amestecul saturat va conţine:

30 g C_2H_6+44 g C_3H_8+58 g C_4H_{10}+0,6 gH_2 (în exces)=132,6 g

$\%\ C_2H_6=\frac{30}{132,6}\cdot 100=22,625\%$; $33,182\%$ C_3H_8; $43,741\%$ C_4H_{10}; $0,452\%$ H_2.

100. a) Formula alcanului este: C_nH_{2n+2}

Formula alchenei: $C_{n-1}H_{2(n-1)+2-2a}$

$12n+2n+2-12(n-1)-2(n-1)-2+2a=4n-2$; de unde: $a=2n-8$.

Alchena va avea deci formula: $C_{n-1}H_{16-2n}$.
La 20°C, dacă amestecul ar fi gazos, trebuie să aibă densitatea:

$$\rho = \frac{p\overline{M}^*}{RT} = \frac{1\cdot 58,5}{0,082\cdot 293} = 2,4348 \text{ g/l}.$$

$$*\overline{M} = \rho^{100°C}\cdot\frac{RT}{p} = 1,9126\,\frac{0,082\cdot 373}{1} \cong 58,5 \text{ g/mol}.$$

Dar amestecul are $\rho = 2,2476$ g/l la 20°C. De aici rezultă că la 20°C una din substanţe este lichidă şi condensează, găsindu-se în fază gazoasă doar cealaltă substanţă — componentă a amestecului — (probabil că alcanul condensează).

Masa alchenei gazoase va fi deci:

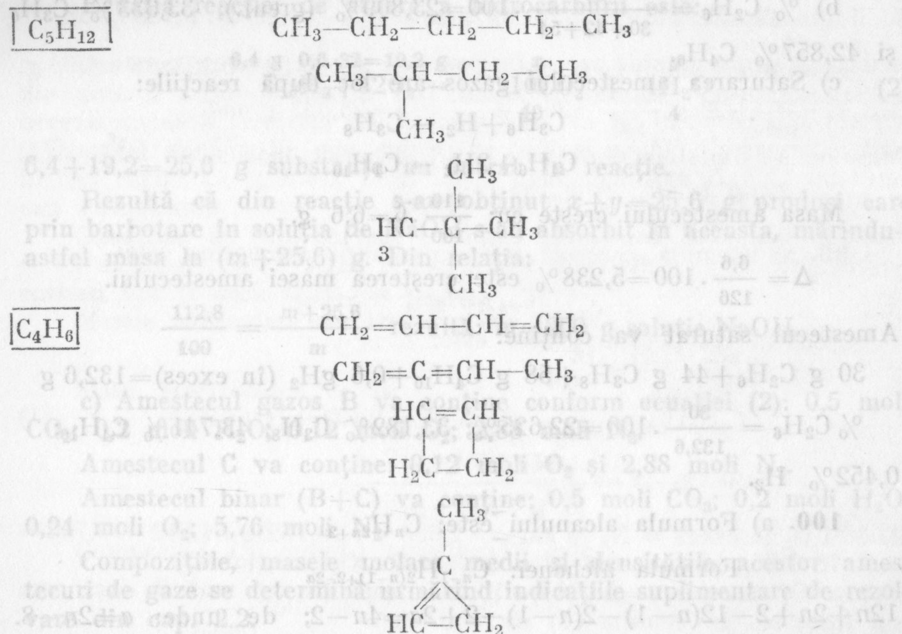
$$M_{\text{alchenă}} = \rho^{20°C}\,\frac{RT}{p} = 2,2476\,\frac{0,082\cdot 293}{1} = 54.$$

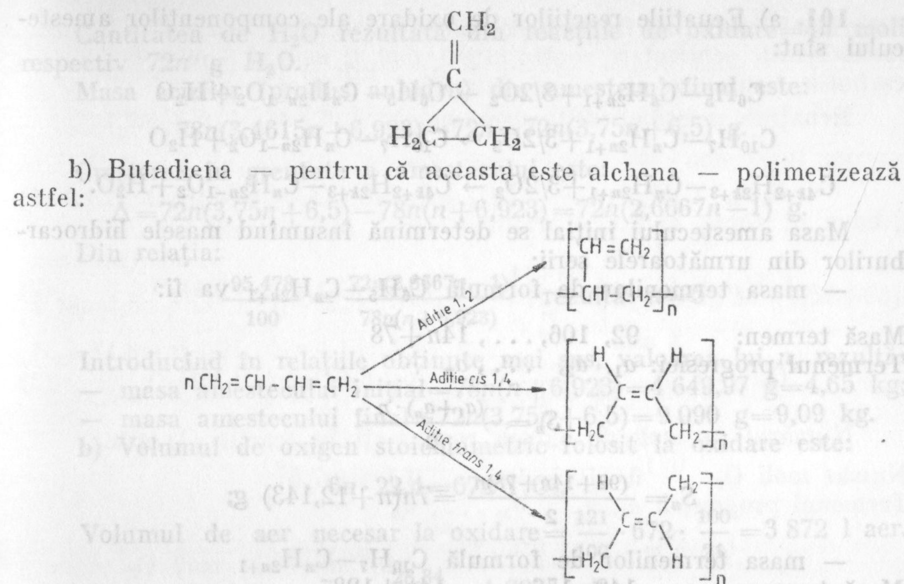
$M_{C_{n-1}H_{16-2n}} = 54$; de unde: $n = 5$.

Alchena va fi: C_4H_6

Alcanul va fi: C_5H_{12}

Izomerii acestor formule sînt:

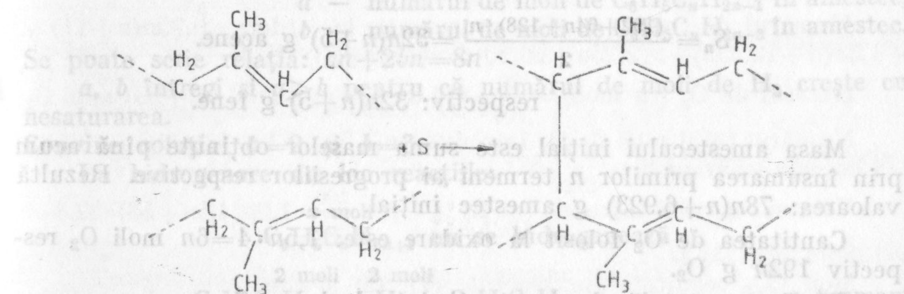




b) Butadiena — pentru că aceasta este alchena — polimerizează astfel:

Polimerii alcadienelor diferă de cei ai alchenelor simple prin aceea că fiecare unitate structurală conţine cîte o dublă legătură ce permite vulcanizarea.

Vulcanizarea este o reacţie cunoscută de reticulare şi prin aceasta un polimer plastic (cauciuc) se transformă într-un produs elastic. Vulcanizarea constă în încălzirea compusului macromolecular (la 130—160°C) cu sulf (1—4%) sau alţi agenţi de vulcanizare (peroxizi, compuşi azoici) cînd se formează punţi (legături C—C) transversale între lanţurile macromoleculare filiforme.



c) Compoziţiile amestecurilor de gaze se determină urmărind indicaţiile suplimentare de rezolvare din cap. 2.2.

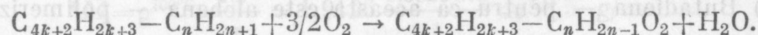
101. a) Ecuațiile reacțiilor de oxidare ale componenților amestecului sînt:



$$C_6H_5-C_nH_{2n+1}+3/2O_2 \rightarrow C_6H_5-C_nH_{2n-1}O_2+H_2O$$



$$C_{10}H_7-C_nH_{2n+1}+3/2O_2 \rightarrow C_{10}H_7-C_nH_{2n-1}O_2+H_2O$$



$$C_{4k+2}H_{2k+3}-C_nH_{2n+1}+3/2O_2 \rightarrow C_{4k+2}H_{2k+3}-C_nH_{2n-1}O_2+H_2O.$$

Masa amestecului inițial se determină însumînd masele hidrocarburilor din următoarele serii:

— masa termenilor de formulă $C_6H_5-C_nH_{2n+1}$ va fi:

Masă termen: 92, 106, ..., $14n+78$

Termenul progresiei: a_1, a_2, ..., a_n

$$S_n=\frac{(a_1+a_n)\cdot n}{2}$$

$$S_n=\frac{(92+14n+78)n}{2}=7n(n+12{,}143) \text{ g;}$$

— masa termenilor de formulă $C_{10}H_7-C_nH_{2n+1}$

Masă termen: 142, 156, ..., $14n+128$

Termenul progresiei: a_1, a_2, ..., a_n

$$S_n=\frac{(142+14n+128)n}{2}=7n(n+19{,}286) \text{ g.}$$

— masa termenilor de formulă $C_{4k+2}H_{2k+3}-C_nH_{2n+1}$

Pentru $k=n+2$ aceasta devine: $C_{4(n+2)+2}H_{2(n+2)+3}-C_nH_{2n+1}$

Masa molară a acestei hidrocarburi este: $64n+128$.

Masă termen: 192, 256, ..., $64n+128$

Termen progresie: a_1, a_2, ..., a_n

$$S_n=\frac{(192+64n+128)\cdot n}{2}=32n(n+5) \text{ g acene.}$$

respectiv: $32n(n+5)$ g fene.

Masa amestecului inițial este suma maselor obținute pînă acum prin însumarea primilor n termeni ai progresiilor respective. Rezultă valoarea: $78n(n+6{,}923)$ g amestec inițial.

Cantitatea de O_2 folosit la oxidare este: $1{,}5n\cdot 4=6n$ moli O_2 respectiv $192n$ g O_2.

Cantitatea totală de reactanți introduși va fi:

$$78n(n+6{,}923)+192n=78n(3{,}4615n+6{,}923) \text{ g.}$$

Cantitatea de H_2O rezultată din reacțiile de oxidare$=4n$ moli respectiv $72n$ g H_2O.

Masa acizilor (produs anhidru) din amestecul final este:

$$78n(3{,}4615n+6{,}923)-72n=72n(3{,}75n+6{,}5) \text{ g.}$$

Creșterea în greutate a amestecului este:

$$\Delta=72n(3{,}75n+6{,}5)-78n(n+6{,}923)=72n(2{,}6667n-1) \text{ g.}$$

Din relația:

$$\frac{95{,}478}{100}=\frac{72n(2{,}6667n-1)}{78n(n+6{,}923)} \text{ rezultă: } n=5$$

Introducînd în relațiile obținute mai sus, valoarea lui n, rezultă:

— masa amestecului inițial$=78n(n+6{,}923)=4\,649{,}97$ g$=4{,}65$ kg;

— masa amestecului final$=72n(3{,}75n+6{,}5)=9\,090$ g$=9{,}09$ kg.

b) Volumul de oxigen stoichiometric folosit la oxidare este:

$$6n\cdot 22{,}4=672 \text{ l } O_2.$$

Volumul de aer necesar la oxidare$=\frac{121}{100}\cdot 672\cdot\frac{100}{21}=3\,872$ l aer.

$$\bar{\rho}_{aer}=\frac{28{,}84}{22{,}4}=1{,}2875 \text{ g/l.}$$

Masa aerului necesar la oxidare$=3\,872\cdot 1{,}2875=4\,985{,}2$ g.

c) Acenele și fenele au aceeași formulă moleculară, dar formule structurale diferite.

Acenele sînt remarcabile prin culorile lor. Antibioticele naturale, aureomicina, tetramicina și tetraciclina sînt derivați substituiți în parte hidrogenați ai tetracenului.

Fenele sînt incolore, dar sînt puternic fluorescente.

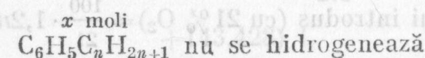
102. a) Notație: x — numărul de moli de $C_6H_5C_nH_{2n+1}$ în amestec;
a — numărul de moli de $C_6H_5C_nH_{2n-1}$ în amestec;
b — numărul de moli de $C_6H_5C_nH_{2n-3}$ în amestec.

Se poate scrie relația: $an+2bn=8n$

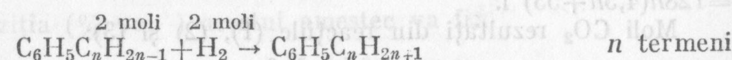
a, b întregi și $a>b$ pentru că numărul de moli de H_2 crește cu nesaturarea.

Convine soluția: $a=2$ și $b=3$.

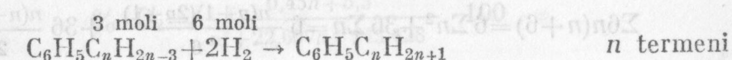
La hidrogenare au loc reacțiile:



$$\overset{x \text{ moli}}{C_6H_5C_nH_{2n+1}} \text{ nu se hidrogenează}$$



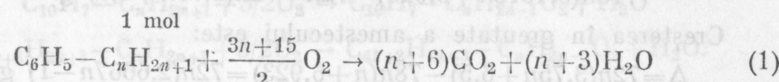
$$\overset{2 \text{ moli}}{C_6H_5C_nH_{2n-1}}+\overset{2 \text{ moli}}{H_2} \rightarrow C_6H_5C_nH_{2n+1} \qquad n \text{ termeni}$$



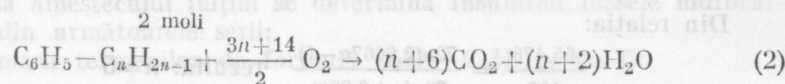
$$\overset{3 \text{ moli}}{C_6H_5C_nH_{2n-3}}+\overset{6 \text{ moli}}{2H_2} \rightarrow C_6H_5C_nH_{2n+1} \qquad n \text{ termeni}$$

Amestecul A conține $6n$ moli: $x+2n+3n=6n$ deci: $x=n$. Amestecurile echimolare conțin cîte 1 mol, 2 moli și 3 moli din hidrocarburile benzenice cu catenă laterală.

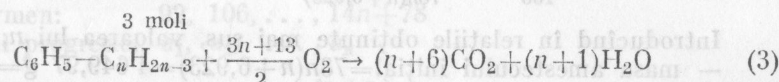
Ecuațiile reacțiilor de ardere sînt:



$$\overset{1\ \text{mol}}{C_6H_5-C_nH_{2n+1}}+\frac{3n+15}{2}O_2\rightarrow(n+6)CO_2+(n+3)H_2O \qquad (1)$$



$$\overset{2\ \text{moli}}{C_6H_5-C_nH_{2n-1}}+\frac{3n+14}{2}O_2\rightarrow(n+6)CO_2+(n+2)H_2O \qquad (2)$$



$$\overset{3\ \text{moli}}{C_6H_5-C_nH_{2n-3}}+\frac{3n+13}{2}O_2\rightarrow(n+6)CO_2+(n+1)H_2O \qquad (3)$$

Numărul de moli de oxigen consumați în reacția (1) este:

Număr moli O_2: $9,\ 10{,}5,\ 12,\ \ldots,\ 1{,}5\,n+7{,}5$

Termenul progresiei: $a_1,\ a_2,\ a_3,\ \ldots,\ a_n$

$$S_n=\frac{(a_1+a_n)n}{2}=\frac{(9+1{,}5n+7{,}5)n}{2}=0{,}75n(n+11)\ \text{moli}\ O_2$$

Numărul de moli de oxigen consumați în reacția (2) este:

Moli O_2: $20,\ 23,\ \ldots,\ 3n+14,\ 3(n+1)+14$

$$S_n=1{,}5n(n+12{,}333)\ \text{moli}\ O_2$$

Numărul de moli de oxigen consumați în reacția (3) este:

$28{,}5,\ 33,\ 37{,}5,\ \ldots,\ 4{,}5n+19{,}5,\ 4{,}5(n+1)+19{,}5$

$$S_n=n(2{,}25n+26{,}25)\ \text{moli}\ O_2.$$

Numărul de moli de O_2 consumați la ardere$=0{,}75n(n+11)+1{,}5n(n+12{,}333)+n(2{,}25n+26{,}25)\cong n(4{,}5n+53)$ moli O_2.

Excesul de O_2 (în moli)$=\frac{20}{100}\cdot n(4{,}5n+53)=0{,}2n(4{,}5n+53)$ moli O_2

Numărul total moli de O_2 introdus$=n(4{,}5n+53)+0{,}2n(4{,}5n+53)=1{,}2n(4{,}5n+53)$ moli.

Volumul aerului introdus (cu 21 % O_2)$=\frac{100}{21}\cdot 1{,}2n(4{,}5n+53)\cdot 22{,}4=128n(4{,}5n+53)$ l.

Moli CO_2 rezultați din reacțiile (1), (2) și (3):

$$\Sigma 6n(n+6)=6\,\Sigma n^2+36\,\Sigma n=6\,\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}+36\,\frac{n(n+1)}{2}=$$

$=n(n+1)(2n+19)$ moli CO_2, respectiv: $22{,}4n(n+1)(2n+19)$ l CO_2.

Volumul de N_2 conținut în gazele de ardere este:

$$128n(4{,}5n+53)-26{,}88n(4{,}5n+53)=101{,}12n(4{,}5n+53)\ \text{l}\ N_2.$$

Volumul de O_2 (în exces) care rămîne în amestecul gazos$=4{,}48n(4{,}5n+53)$ l.

Volumul amestecului gazos rezultat la ardere (adus în condiții normale) va fi:

$4{,}48n(4{,}5n+53)$ l $O_2+22{,}4n(n+1)(2n+19)$ l $CO_2+101{,}12n\cdot(4{,}5n+53)$ l $N_2=44{,}8n(n^2+21{,}107n+134{,}428)$ l.

Compoziția (% vol.) amestecului gazos de mai sus este:

$$\%\ O_2=\frac{0{,}45n+5{,}3}{n^2+21{,}107n+134{,}428}\cdot 100$$

$$\%\ CO_2=\frac{0{,}5(n+1)(2n+19)}{n^2+21{,}107n+134{,}428}\cdot 100$$

$$\%\ N_2=\frac{10{,}157n+119{,}629}{n^2+21{,}107n+134{,}428}\cdot 100$$

Din reacțiile (1), (2) și (3) rezultă numărul total de moli de H_2O conținuți în amestecul gazos obținut în urma arderii:

$$\frac{n(n+7)}{2}+n(n+7)+1{,}5n(n+5)=3n(n+6)\ \text{moli}\ H_2O.$$

Volumul gazelor de ardere (înainte ca apa să fi condensat) este:

$$V_0=44{,}8n(n^2+21{,}107n+134{,}428)+67{,}2n(n+6)=$$

$=44{,}8n(n^2+22{,}607n+143{,}428)$ l (în condiții normale de temperatură, 0°C și presiune 1 atm).

Volumul gazelor la 600°C va fi:

$$V=V_0\,\frac{T}{T_0}=44{,}8n(n^2+22{,}607n+143{,}428)\,\frac{873}{273}=143{,}262n(n^2+22{,}607n+143{,}428)\ \text{l}.$$

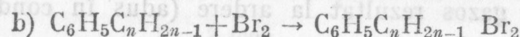
Compoziția (% vol.) acestui amestec va fi:

$$\%\ O_2=\frac{0{,}45n+5{,}3}{n^2+22{,}607n+143{,}428}\cdot 100$$

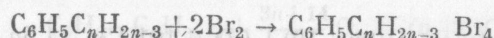
$$\% \; CO_2 = \frac{0,5(n+1)(2n+19)}{n^2+22,607n+143,428} \cdot 100$$

$$\% \; N_2 = \frac{10,157n+119,629}{n^2+22,607n+143,428} \cdot 100$$

$$\% \; H_2O \; (g) = \frac{1,5(n+6)}{n^2+22,607n+143,428} \cdot 100$$



b) $C_6H_5C_nH_{2n-1} + Br_2 \rightarrow C_6H_5C_nH_{2n-1} \; Br_2$



$C_6H_5C_nH_{2n-3} + 2Br_2 \rightarrow C_6H_5C_nH_{2n-3} \; Br_4$

Nr. moli Br_2 = nr. moli H_2 (folosiţi la hidrogenarea amestecului) = $=8n$ moli.

Cantitatea de apă de brom folosită a fost deci:

$\frac{100}{2} \cdot 8n \cdot 160 = 64\,000n$ g $= 64n$ kg apă de brom (sol. 2%)

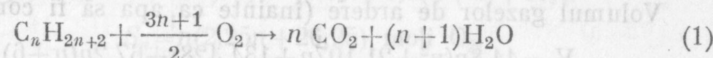
c) Particularizare: $n=5$.

— volumul în condiţii normale $= 59\,531,712$ l $\cong 59,532$ m³ compoziţia amestecului gazos (în c.n.): 2,849% O_2; 32,835% CO_2; 64,316% N_2;

— volumul la 600°C $= 201\,614,76$ l $\cong 201,615$ m³ compoziţia amestecului gazos: 2,682% O_2; 30,91% CO_2; 60,546% N_2; 5,862% H_2O (g);

— cantitatea de apă de brom necesară: $64 \cdot 5 = 320$ kg.

103. Se consideră că se transformă cîte 1 mol din fiecare alcan. Reacţia de ardere are loc conform ecuaţiei:



$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \rightarrow n \; CO_2 + (n+1)H_2O \qquad (1)$$

Nr. moli O_2 consumaţi în reacţia (1) $= \frac{(2+1,5n+0,5)n}{2} =$ $= n(1,25+0,75n)$ moli O_2.

Nr. moli O_2 introduşi (necesari stoichiometric) $= \frac{n(1,25+0,75n)}{\eta}$

Aplicăm excesul:

$\frac{n(1,25+0,75n)}{\eta}$ x

100 .... 11,(1)

$$x = \frac{n(1,25+0,75n)}{\eta} \text{ moli } O_2 \text{ în exces.}$$

Numărul de moli de O_2 introduşi în total $= \frac{n(1,25+0,75n)}{\eta} +$ $+ \frac{(1,25+0,75n)n}{9\eta} = \frac{10n(1,25+0,75n)}{9\eta}$ moli O_2.

Nr. moli O_2 rămaşi în amestecul gazos după ardere $= \frac{(1,25+0,75n)n}{\eta} -$ $-(1,25+0,75n)n + \frac{(1,25+0,75n)n}{9\eta} = \frac{n(1,25+0,75n)(9-9\eta+1)}{9\eta}$ moli O_2.

Nr. moli N_2 rămaşi în amestecul gazos după ardere $=$ $= \frac{40n(1,25+0,75n)}{9\eta}$ moli N_2.

Nr. moli CO_2 rezultaţi din reacţia (1) $= \sum n = \frac{n(n+1)}{2} =$ $= 0,5n(n+1)$ moli CO_2.

Nr. moli hidrocarburi gazoase rămase după ardere:

$$\left(\frac{1}{\eta} - 1\right) \cdot 4 = \frac{1-\eta}{\eta} \cdot 4 \text{ moli hidrocarburi } (C_1 - C_4).$$

Amestecul gazos rezultat de la combustia *alcanilor* conţine:

$\frac{n(1,25+0,75n)(9-9\eta+1)}{9\eta}$ moli O_2

$\frac{40n(1,25+0,75n)}{9\eta}$ moli N_2

$0,5n(n+1)$ moli CO_2

$\frac{4(1-\eta)}{\eta}$ moli hidrocarburi

Total moli amestec $= \frac{n(1,25+0,75n)(50-9\eta)+4,5n\eta(n+1)+36(1-\eta)}{9\eta}$ moli

Volumul amestecului în c.n. $= \frac{2,489n(1,25+0,75n)(50-9\eta)+11,2n\eta(n+1)+89,604(1-\eta)}{\eta}$ l gaze de ardere

Compoziţia amestecului gazos va fi:

$$\% \; O_2 = \frac{n(1,25+0,75n)(10-9\eta)}{n(1,25+0,75n)(50-9\eta)+4,5n\eta(n+1)+36(1-\eta)} \cdot 100$$

$$\% \; N_2 = \frac{40n(1,25+0,75n)}{n(1,25+0,75n)(50-9\eta)+4,5n\eta(n+1)+36(1-\eta)} \cdot 100$$

$$\% \ CO_2 = \frac{0{,}5n(n+1)\cdot 9\eta}{n(1{,}25+0{,}75n)(50-9\eta)+4{,}5n\eta(n+1)+36(1-\eta)}\cdot 100$$

$$\% \text{ hidrocarburi} = \frac{4(1-\eta)\cdot 9}{n(1{,}25+0{,}75n)(50-9\eta)+4{,}5n\eta(n+1)+36(1-\eta)}\cdot 100$$

Particularizare: $n=5$; $\eta=0{,}95$; $V=3\ 055{,}6908$ l$\cong$3,056 m³ gaze de ardere. Compoziţia acestora este: 3,108% O_2; 85,741% N_2; 10,996% CO_2; 0,154% hidrocarburi.

Pentru seria *alchenelor* se fac calcule analoage cu cele de mai sus, rezultînd următoarele formule de calcul:

Volumul amestecului (c.n.) =

$$= \frac{100{,}8n(n+3)[1{,}5(1{,}111-\eta)+6{,}667+\eta]+604{,}8(1-\eta)}{9\eta} \text{ l gaze de ardere.}$$

Compoziţia (% vol.) acestui amestec va fi:

$$\% \ O_2 = \frac{6{,}75n(n+3)(1{,}111-\eta)}{4{,}5n(n+3)[1{,}5(1{,}111-\eta)+6{,}667+\eta]+27(1-\eta)}\cdot 100$$

$$\% \ N_2 = \frac{30n(n+3)}{4{,}5n(n+3)[1{,}5(1{,}111-\eta)+6{,}667+\eta]+27(1-\eta)}\cdot 100$$

$$\% \ CO_2 = \frac{0{,}5n(n+3)\cdot 9\eta}{4{,}5n(n+3)[1{,}5(1{,}111-\eta)+6{,}667+\eta]+27(1-\eta)}\cdot 100$$

$$\% \text{ hidrocarburi} = \frac{27(1-\eta)}{4{,}5n(n+3)[1{,}5(1{,}111-\eta)+6{,}667+\eta]+27(1-\eta)}\cdot 100$$

Particularizare: $n=5$; $\eta=0{,}95$; V=3 709,44 l$\cong$3,709 m³ gaze de ardere cu compoziţia (% vol.); 3,009% O_2; 83,058% N_2; 11,836% CO_2; 2,093% hidrocarburi — (C_2, C_3, C_4).

Pentru seria alchinelor se obţin formule analoage cu cele de mai sus:

Volumul amestecului (c.n.) =

$$= \frac{168n(n+2{,}333)(5-0{,}675\eta)+100{,}8n\eta(n+3)+604{,}8(1-\eta)}{9\eta} \text{ litri}$$

Compoziţia amestecului va fi:

$$\% \ O_2 = \frac{7{,}5n(n+2{,}333)(1-0{,}675\eta)}{7{,}5n(n+2{,}333)(5-0{,}675\eta)+4{,}5n\eta(n+3)+27(1-\eta)}\cdot 100$$

$$\% \ N_2 = \frac{30n(n+2{,}333)}{7{,}5n(n+2{,}333)(5-0{,}675\eta)+4{,}5n\eta(n+3)+27(1-\eta)}\cdot 100$$

$$\% \ CO_2 = \frac{4{,}5n\eta(n+3)}{7{,}5n(n+2{,}333)(5-0{,}675\eta)+4{,}5n\eta(n+3)+27(1-\eta)}\cdot 100$$

$$\% \text{ hidrocarburi (alchine } C_2\text{—}C_4) =$$

$$= \frac{27(1-\eta)}{7{,}5n(n+2{,}333)(5-0{,}675\eta)+4{,}5n\eta(n+3)+27(1-\eta)}\cdot 100$$

Particularizare: n=5; $\eta=0{,}95$; V=3 591,733 l$\cong$3,592 m³ gaze de ardere cu compoziţia: 7,196% O_2; 80,233% N_2; 12,473% CO_2; 0,098% alchine.

Se alcătuieşte tabelul 5.7 cu rezultatele obţinute în urma particularizării: $n=5$; $\eta=0{,}95$:

Tabelul 5.7. **Discuţia variaţiei volumelor şi compoziţiilor gazelor de ardere rezultate la combustia hidrocarburilor de seriile: ALCANI, ALCHENE şi ALCHINE**

Seria de hidrocarburi	Volumul gazelor de ardere (c.n.) (m³)	Compoziţia (% vol.)			
		% O_2	% N_2	% CO_2	% hidrocarbură
ALCANI	3,056	3,108	85,741	10,996	0,154
ALCHENE	3,709	3,009	83,058	11,836	2,093
ALCHINE	3,592	7,196	80,233	12,473	0,098

Compoziţiile variază (cresc) în ordinea:

% O_2: alchene$<$alcani$<$alchine

% N_2: alchine$<$alchene$<$alcani

% CO_2: alcani$<$alchene$<$alchine

% hidroc.: alchine$<$alcani$<$alchene.

Volumele gazelor de ardere cresc în ordinea:

$$V_{ALCANI} < V_{ALCHINE} < V_{ALCHENE}$$

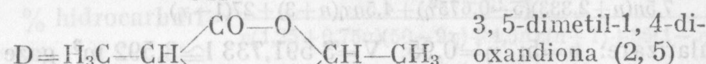
104. a) Substanţele A-J sînt:

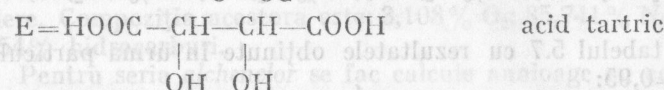
A= CH_3—C—COOH acid piruvic


O

B= CH_3CHO acetaldehidă


C= $CH_3-CH(OH)-COOH$ acid lactic

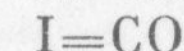

D= $H_3C-CH<(CO-O)(O-OC)>CH-CH_3$ 3, 5-dimetil-1, 4-dioxandiona (2, 5)


E= $HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$ acid tartric


$F=CO_2$

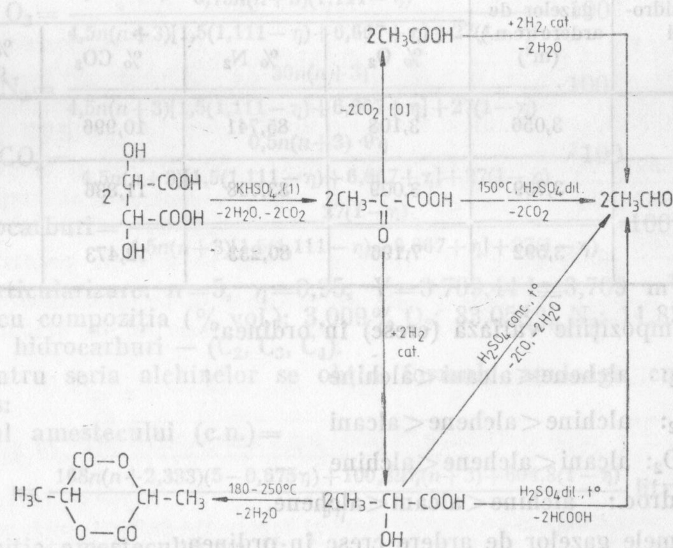

$G=H_2O$


$H=HCOOH$ acid formic

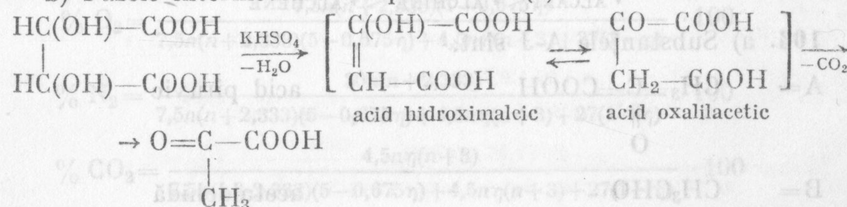

$I=CO$


$J=CH_3COOH$ acid acetic

Schema va arăta astfel:

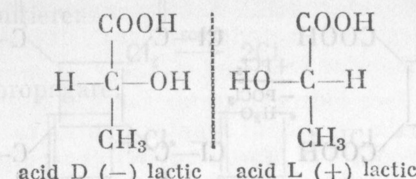


b) Fazele intermediare ale procesului (1) sînt:


$HC(OH)-COOH$ / $HC(OH)-COOH$ $\xrightarrow[-H_2O]{KHSO_4}$ [$C(OH)-COOH$ / $CH-COOH$ $\rightleftarrows$ $CO-COOH$ / CH_2-COOH] $\xrightarrow{-CO_2}$ $O=C(CH_3)-COOH$

acid hidroximaleic — acid oxalilacetic

c) Acidul lactic are izomerii optici:



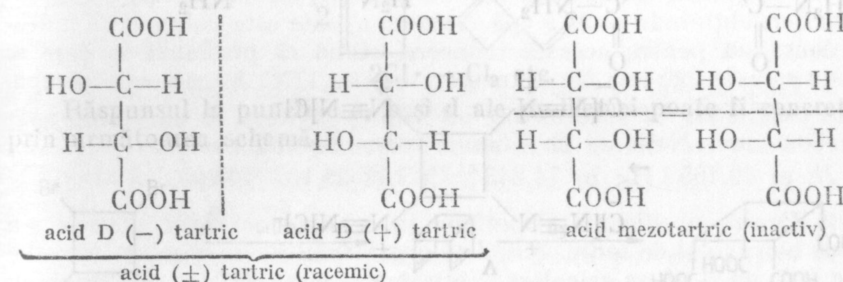
acid D (—) lactic — acid L (+) lactic

Acidul L(+) lactic se găsește în extractul de carne, fiind prezent în lichidul celular din mușchi.

Acidul D(—) lactic se obține prin fermentația zahărului cu un ferment special (Bacillus acidi laevolactici).

Acidul lactic se folosește în tăbăcărie ca mordant, în industria alimentară și în medicină (contra acțiunilor gastrointestinale).

Acidul tartric are următorii izomeri optici:



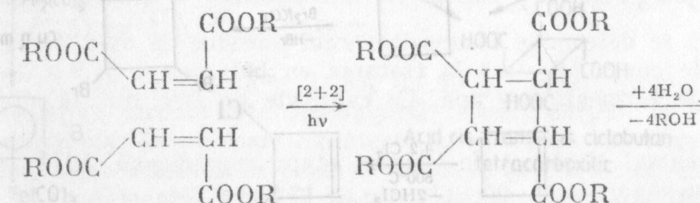
acid D (—) tartric — acid D (+) tartric — acid mezotartric (inactiv)

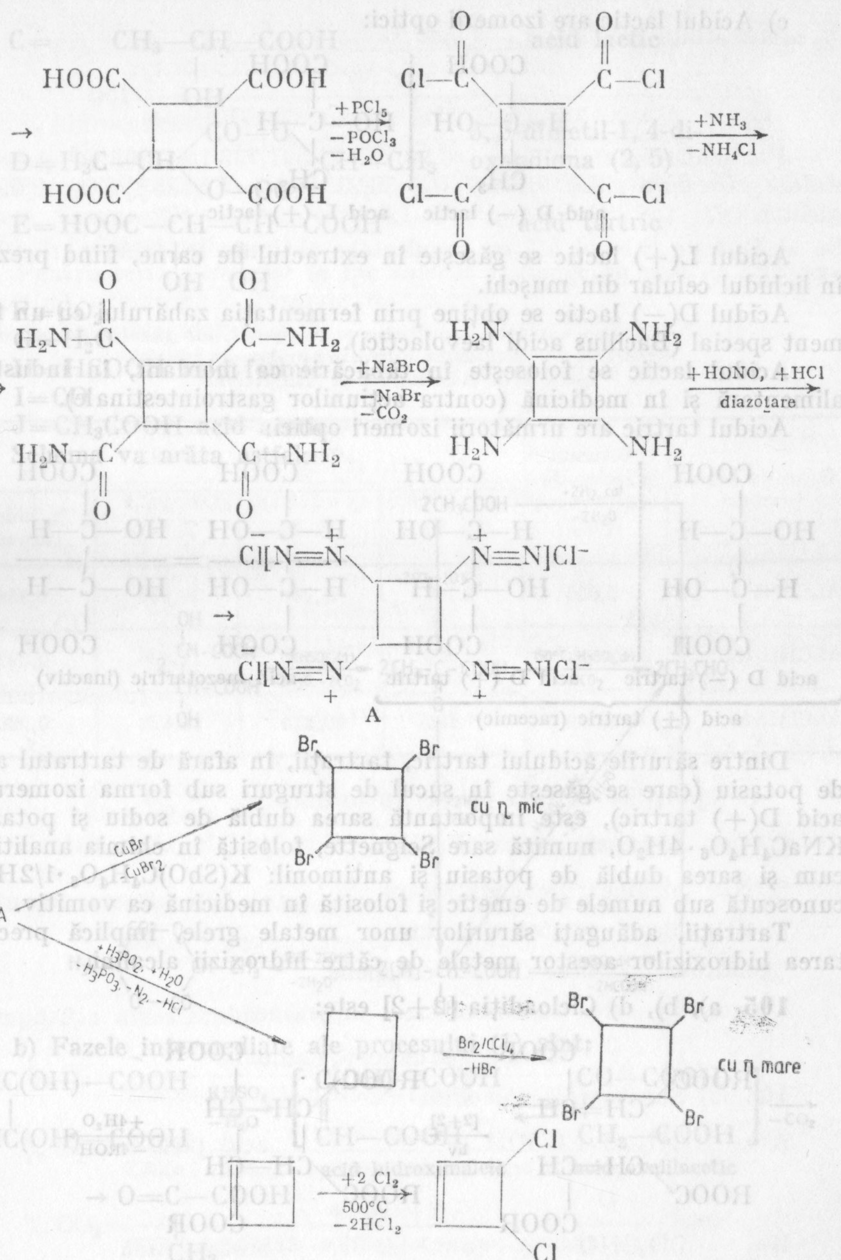
acid (±) tartric (racemic)

Dintre sărurile acidului tartric, tartrații, în afară de tartratul acid de potasiu (care se găsește în sucul de struguri sub forma izomerului acid D(+) tartric), este importantă sarea dublă de sodiu și potasiu: $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, numită sare Seignette, folosită în chimia analitică, cum și sarea dublă de potasiu și antimonil: $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$, cunoscută sub numele de emetic și folosită în medicină ca vomitiv.

Tartrații, adăugați sărurilor unor metale grele, implică precipitarea hidroxizilor acestor metale de către hidroxizii alcalini.

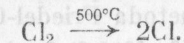
105. a), b), d) Cicloadiția [2+2] este:



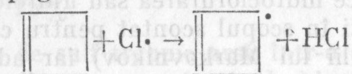


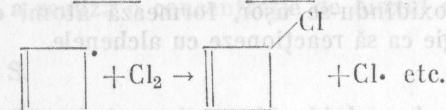
Mecanism:

— reacţie de iniţiere:



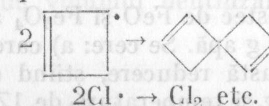
— reacţii de propagare:

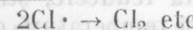




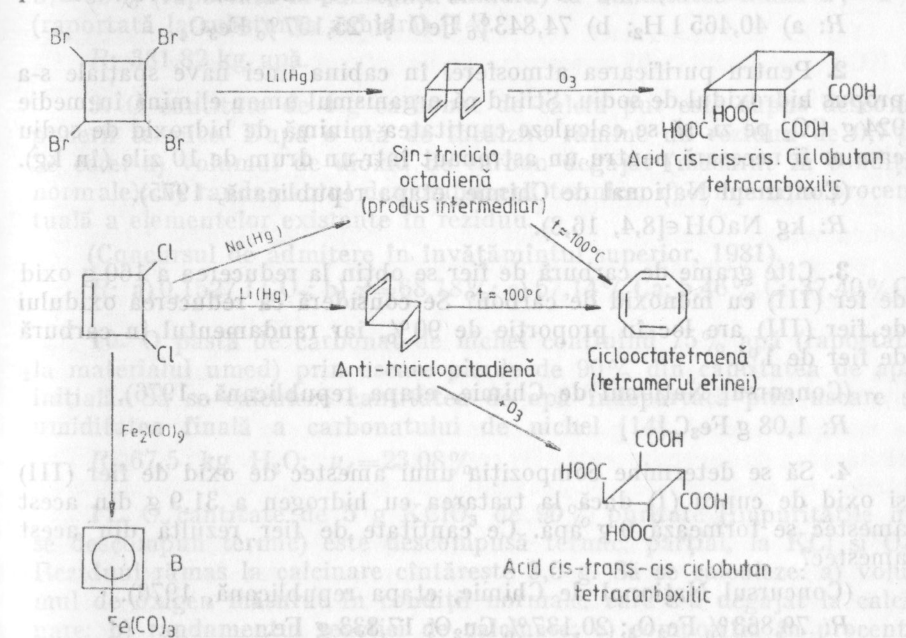
În funcţie de numărul de moli de clor introdus, reacţia poate merge pînă la compus monosubstituit sau disubstituit.

— reacţii de întrerupere:





Răspunsul la punctele a, b şi d ale problemei poate fi concretizat prin următoarea schemă:



Cea mai interesantă proprietate a complexului B este aceea că dă reacţii de substituţie electrofilă, tipice compuşilor aromatici. Astfel, complexul se acilează prin metoda Friedel-Crafts, dă reacţie de clorometilare, reacţie Vilsmeier etc.

c) Nu se poate face hidroclorurarea sau hidroiodurarea ciclobutenei în prezenţă de peroxizi în scopul scontat pentru că: adiţia HCl se face normal (conform regulii lui Markovnikov) iar adiţia HI nu are loc, pentru că, acesta oxidîndu-se uşor, formează atomi de iod care sînt prea săraci în energie ca să reacţioneze cu alchenele.

5.3. PROBLEME DE CONCURS ŞI DIVERSE

1. 100 g dintr-un amestec de FeO şi Fe_3O_4 au fost reduse cu hidrogen la fier, obţinîndu-se 29 g apă. Se cere: a) care este volumul de hidrogen consumat pentru această reducere, ştiind că presiunea la care se găseşte este de 720 mm Hg şi temperatură de 17°C; b) care este compoziţia procentuală a amestecului de oxizi?

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1975).

R: a) 40,465 l H_2; b) 74,843% FeO şi 25,157% Fe_3O_4.

2. Pentru purificarea atmosferei în cabina unei nave spaţiale s-a propus hidroxidul de sodiu. Ştiind că organismul uman elimină în medie 924 g CO_2 pe zi, să se calculeze cantitatea minimă de hidroxid de sodiu care ar fi necesară pentru un astronaut într-un drum de 10 zile (în kg).

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1975).

R: kg NaOH$\in$[8,4, 16,8).

3. Cîte grame de carbură de fier se obţin la reducerea a 160 g oxid de fer (III) cu monoxid de carbon? Se consideră că reducerea oxidului de fier (III) are loc în proporţie de 90%, iar randamentul în carbură de fier de 1%.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1976).

R: 1,08 g Fe_3C.

4. Să se determine compoziţia unui amestec de oxid de fier (III) şi oxid de cupru (I) dacă la tratarea cu hidrogen a 31,9 g din acest amestec se formează 9 g apă. Ce cantitate de fier rezultă din acest amestec?

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1976).

R: 79,863% Fe_2O_3; 20,137% Cu_2O; 17,833 g Fe.

5. a) Care este concentraţia maximă de bioxid de sulf, exprimată în procente de volum, ce se poate realiza în aer, într-o cameră închisă, prin arderea sulfului?

b) Dar prin arderea blendei? [26].

R: a) 21%; b) 15%.

6. Ce cantitate de sulf trebuie arsă într-o cameră cu un volum de 100 m^3, pentru a realiza o concentraţie de bioxid de sulf de 1% în volume? [26].

R: 1 428 g S.

7. Un stingător de incendiu cu bioxid de carbon, avînd o capacitate de 6 l, conţine 8 kg CO_2. Ce volum de gaz poate furniza stingătorul dacă robinetul este deschis la 27° şi 1 atm? [26].

(Indicaţie: se scade volumul neutilizabil de CO_2 care rămîne în stingător).

R: 4,469 m^3.

8. Să se determine cantitatea de apă care se îndepărtează la uscarea unei tone de colorant galben de antracen de la umiditatea iniţială u_i=65% (raportată la substanţa anhidră) la umiditatea finală u_f=2% (raportată la substanţa anhidră) [14].

R: 381,82 kg apă.

9. O cantitate de 1 g carbonat de calciu pur este supus descompunerii termice. După o oră de încălzire rămîne un reziduu de 0,7 g. Se cere: a) volumul de dioxid de carbon degajat (măsurat în condiţii normale); b) randamentul descompunerii termice; c) compoziţia procentuală a elementelor existente în reziduu.

(Concursul de admitere în învăţămîntul superior, 1981).

R: a) 0,1527 l CO_2; b) η=68,18%; c) 57,14% Ca; 5,46% C; 37,40% O.

10. O pastă de carbonat de nichel conţinînd 75% apă (raportată la materialul umed) prin uscare pierde de 90% din cantitatea de apă iniţială. Să se calculeze cantitatea de apă îndepărtată prin uscare şi umiditatea finală a carbonatului de nichel [14].

R: 67,5 kg H_2O; u_f=23,08%.

11. O cantitate de 5 g $KClO_3$ de 90% puritate (impurităţile nu se descompun termic) este descompusă termic, parţial, la KCl şi O_2. Reziduul rămas la calcinare cîntăreşte 3,5 g. Să se calculeze: a) volumul de oxigen măsurat în condiţii normale, care s-a degajat la calcinare; b) randamentul reacţiei de calcinare; c) compoziţia în procente

de masă, a reziduului format din KCl, $KClO_3$ nedescompus și impurități.
(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1982).

R: a) 1,05 l O_2; b) 85%; c) 66,5% KCl; 19,2% $KClO_3$; 14,3% impurități.

12. În anumite condiții, o soluție a fost preparată prin dizolvarea a 560 unități de volum de acid bromhidric gazos, măsurate în condiții normale, într-o unitate de volum de apă lichidă, fără o variație importantă de volum a lichidului. Prin încălzirea soluției, molaritatea a scăzut la 10. Să se calculeze volumul de acid bromhidric gazos degajat (măsurat în condiții normale) din 2 l soluție.
(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1978).

R: 672 l HBr.

13. Prin oxidarea cu clor gazos a unui amestec de $FeCl_2$ și $FeCl_3$ masa amestecului crește cu x%. Prin reducerea aceluiași amestec cu hidrogen, care reduce fierul trivalent la fier bivalent, în absența aerului, masa amestecului scade cu x%. Să se determine valoarea lui x și să se calculeze compoziția amestecului în procente de moli.
(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1978).

R: x=12,2625%; amestec echimolar.

14. La descompunerea termică a unui amestec format din $CaCO_3$ și $KClO_3$ au rezultat 92 g amestec de CO_2 (g) și O_2 (g) care ocupă un volum de 56 l măsurați în condiții normale de presiune și temperatură. Se cere: a) compoziția (în procente de masă) amestecului de gaze; b) compoziția (în procente de volum) amestecului de gaze; c) raportul între numărul de moli de $CaCO_3$ și $KClO_3$ în amestecul inițial, știind că la descompunere rezultă un reziduu conținînd numai KCl și CaO.
(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1982).

R: a) 47,83% CO_2; 52,17% O_2; b) 40% CO_2; 60% O_2; c) $CaCO_3$: : $KClO_3$=1 : 1.

15. Se tratează cu acid sulfuric, la cald, o cantitate de 780 g clorură de sodiu cu 40% impurități. Cu acidul clorhidric obținut se prepară o soluție de concentrație 36,5% care apoi se oxidează cu dioxid de mangan la cald. În gazul rezultat se introduce o sîrmă de fier încălzită pînă la incandescență. Se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice ce au avut loc; b) cantitatea de soluție de acid clorhidric ce se obține prin dizolvarea în apă a întregii cantități de acid clorhidric gazos și care este cantitatea de apă necesară; c) cantitatea de clor ce se obține; d) ce cantitate de sare rezultă prin arderea fierului în clor.
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1979).

R: b) 800 g sol. HCl; 508 g H_2O; c) 142 g Cl_2; d) 216,667 g $FeCl_3$.

16. O cantitate de 12 g cărbune incandescent reacționează cu vapori de apă și rezultă 35,84 l gaz de apă considerat amestec echimolecular. Să se determine: a) masa moleculară medie și densitatea medie a gazului de apă; b) conținutul procentual de carbon al probei.
(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1983).

R: a) $\bar{M}$=15; $\bar{\rho}$=0,67 kg/m^3; b) 80% C.

17. Pentru obținerea acidului sulfuric prin procedeul de contact se prelucrează o tonă de pirită cu conținut de 90% FeS_2. Să se indice: a) ecuațiile chimice ale reacțiilor respective pe faze de fabricație; b) cantitatea în kg de acid sulfuric cu concentrație 98% obținută dacă pierderile în bioxid de sulf sînt de 2%; c) volumul acidului sulfuric știind că are ρ=1,84 t/m^3.
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1980).

R: b) 1 470 kg sol. H_2SO_4; c) 798,913 l.

18. Într-un cuptor se prăjește blendă impurificată cu pirită și se obține un amestec de gaze a cărui compoziție este de 7,7% SO_2, 10,3% O_2 și 82% N_2. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc în cuptor și stabiliți coeficienții prin două metode (redox și algebrică). Determinați excesul de aer utilizat în timpul prăjirii și proporția ponderală a piritei în raport cu cea a blendei.
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1979).

R: 50,244% aer în exces; FeS_2/ZnS=4/1 (în masă).

19. Prin arderea piritei brute (1 kg) rezultă un amestec gazos, folosit mai departe pentru a obține acidul sulfuric și cenușa de pirită care mai conține 1,6% S.C considerînd că în procesul de ardere sterilul nu se transformă chimic, să se calculeze: a) puritatea minereului de pirită; b) masa și compoziția procentuală a cenușii de pirită rezultate; c) randamentul reacției de ardere a piritei. Se dau: A_{Fe}=56; A_S=32; A_O=16; pirita brută conține 32% S.
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1983).

R: a) 60%; b) 0,808 kg; 47,524% Fe_2O_3; 3% FeS_2; 49,476% impurități; c) 57,57%.

20. Se prăjește într-un cuptor pirită cu următoarea compoziție cantitativă: 85,3% FeS_2, 2% H_2O și 12,7% steril. Gazele rezultate din cuptor cuprind 8,5% SO_2, 10% O_2 și 81,5% N_2, iar cenușa posedă 0,42% S sub formă de pirită nearsă. Stabiliți bilanțul ponderal al cuptorului, știind că temperatura aerului este de 18°C, presiunea atmosferică este 750 mm Hg și că umiditatea relativă a aerului este 0,6.
(Cours de chimie, C. Chaussin).

R: Bilanţul ponderal al cuptorului va fi:

Substanţe	Intrări	Ieşiri
Pirită	85,3	0,55
Gangă	12,7	12,7
SO_2	0	90,47
Fe_2O_3	0	56,4
Aer	500,15	433,69
Apă	2	5,91
Total	600,15	599,72

21. 100 g dintr-un amestec de FeO şi Fe_3O_4 au fost reduse cu hidrogen la fier, obţinîndu-se 29 g apă. a) care este volumul de hidrogen consumat pentru această reducere ştiind că presiunea la care se găseşte este de 720 mm Hg şi temperatura este de 17°C?; b) care este compoziţia procentuală a amestecului de oxizi?; c) această reducere s-a efectuat la 700°C în vase închise. Calculaţi volumul minim de hidrogen (în condiţii normale) care a trebuit să fie utilizat, ştiind că la această temperatură echilibrul între Fe şi FeO are loc pentru un raport de presiuni parţiale a vaporilor de apă şi hidrogen egal cu 0,48.

(Exercices de chimie, C. Chaussin).

R: a) 40,5 l H_2; b) 33,7% FeO; 66,3% Fe_3O_4; c) 110 l H_2.

22. Cu ajutorul pentaclorurei de fosfor se usucă perfect vaporii de clorură de amoniu. Experimental s-a determinat densitatea vaporilor uscaţi: 1,84 şi densitatea aceloraşi vapori, într-o atmosferă umedă: 0,92. Determinaţi gradul de disociere în fiecare caz şi interpretaţi rezultatul [32].

R: $\alpha=0$ în cazul vaporilor uscaţi (NH_4Cl nu se disociază în absenţa vaporilor de apă).

$\alpha=1$ în atmosferă umedă (NH_4Cl disociază total).

23. Să se calculeze temperatura la care în echilibrul: $2CO\ (g) \rightleftharpoons CO_2\ (g)+C\ (s)$ (reacţia gazului de generator), se ajunge la compoziţia:

a) 90% CO şi 10% CO_2,

b) 10% CO şi 90% CO_2,

dacă $p=1$ atm şi $\Delta G^\circ_T=-40\,800+41{,}7T$ [21].

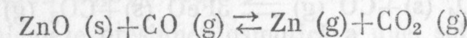
R: a) $T=1\,085$ K; b) $T=805$ K.

24. La Combinatul Chimic de la Valea Călugărească, în cuptorul de ardere a piritei se introduce o tonă de pirită de puritate 60%. Prin prelucrarea gazului obţinut se obţine ca produs final o soluţie de acid sulfuric cu masa de 6 000 kg. Se cere: a) să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice prin intermediul cărora pirita se transformă în acid sulfuric; b) să se calculeze masele produselor intermediare; c) să se calculeze concentraţia procentuală a soluţiei de acid sulfuric.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1979).

R: b) 640 kg SO_2; 800 kg SO_3; 980 kg H_2SO_4; c) 16,333%.

25. Oxidul de zinc este menţinut în contact cu oxidul de carbon la 1 300°K şi presiunea totală de 1 atm pînă cînd reacţia:



$$ZnO\ (s)+CO\ (g) \rightleftharpoons Zn\ (g)+CO_2\ (g)$$

atinge echilibrul. Densitatea amestecului gazos rezultat este 0,344 g/l. Să se calculeze: a) masa moleculară aparentă a amestecului gazos, considerînd comportare ideală; b) fracţiunea din cantitatea iniţială de CO care reacţionează cu oxidul de zinc; c) constanta de echilibru, K_p, pentru reacţia dată [21].

R: a) 36,97 g/mol; b) 0,194; c) $K_p=3{,}9\cdot10^{-2}$ atm.

26. Se prăjeşte o tonă de minereu ce conţine 65% pirită, restul fiind blendă şi steril şi se obţin 850 kg SO_2. Să se calculeze: a) compoziţia procentuală a minereului; b) volumul de aer — măsurat în condiţii normale — necesar arderii tonei de minereu; c) greutatea soluţiei de acid sulfuric de 80%, care se obţine din bioxidul de sulf rezultat la prăjire, dacă pierderile în transformarea dioxidului de sulf pînă la acid sulfuric sînt de 5%.

(Concursul de admitere în învăţămîntul superior, 1977).

R: a) 65% FeS_2; 11,254% steril; 23,746% ZnS; b) 2 079,6 l; c) 1 545,5764 g sol.

27. Presiunea vaporilor de apă în echilibru cu un amestec de $CuCl_2\cdot2H_2O$ (s) şi $CuCl_2\cdot H_2O$ (s) este de 0,32 atm la 353 K şi respectiv 0,049 atm la 291 K: a) să se scrie expresia constantei de echilibru K_p; b) să se calculeze valorile constantei de echilibru, K_p, la cele două temperaturi; c) să se determine dacă $CuCl_2\cdot2H_2O$ (s) este stabil la 291 K în contact cu aerul, care prezintă o umiditate relativă de 75%. Presiunea de vapori a apei la 291 K este 15,5 mm Hg [21].

R: a) $K_p=P_{H_2O}$; b) $K_p=0{,}32$ atm; $K_p=0{,}049$ atm; c) $0{,}049\ \text{atm} > 0{,}0146\ \text{atm} \Rightarrow CuCl_2\cdot2H_2O$ nu este stabil la 291 K în condiţii date.

28. Prin prăjirea unei anumite cantităţi de pirită, s-au obţinut 67,2 g SO_2. Ştiind că minereul conţine 25% impurităţi formate din substanţe cu 50% S, să se calculeze: a) masa de minereu care a fost supusă prăjirii; b) volumul de soluţie 2*n* apă oxigenată, necesar obţinerii oxigenului pentru oxidarea dioxidului de sulf rezultat prin prăjirea piritei, considerînd un randament total al reacţiilor de 80%; c)

masa soluției de H_2SO_4 cu 20% SO_3 liber, obținută din 1 000 kg din minereul indicat mai sus, considerînd un randament total de 65%.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1978).

R: a) 64 g minereu; b) 2 625 cm^3 sol. H_2O_2 2*n*; c) 1 000 kg oleum 20% SO_3.

29. Constanta de echilibru K_p pentru reacția:

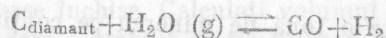


$$Fe_3O_4\ (s) + CO\ (g) \rightleftharpoons 3FeO\ (s) + CO_2\ (g)$$

la 600°C este 1,15. Să se calculeze compoziția de echilibru, la 600°C dacă amestecul inițial conține 1 mol de Fe_3O_4, 2 moli de CO, 0,5 moli de FeO și 0,3 moli de CO_2. Presiunea este menținută constantă, $p=5$ atm [21].

R: 1,23 moli CO_2; 0,07 moli Fe_3O_4; 1,07 moli CO și 3,29 moli FeO.

30. Se dă reacția:



$$C_{diamant} + H_2O\ (g) \rightleftharpoons CO + H_2$$

Cunoscînd datele termodinamice de mai jos, să se calculeze pentru această reacție: 1) ΔH°_{298}; 2) ΔS°_{298}; 3) $\Delta G^\circ_{1\,000}$; 4) știind că $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p$ să se afle K_p și K_x la $p=2$ atm.

$\epsilon_{H-H} = 431,5$ kJ/mol $\Delta H^\circ_{ardere\ CO} = -282,8$ kJ/mol

$\epsilon_{O-O} = 493,2$ kJ/mol $\Delta H^\circ_{ardere\ Cgrafit} = -393,2$ kJ/mol

$\epsilon_{O-H} = 459,6$ kJ/mol $\Delta H^\circ_{298\ diamant} = 2,1$ kJ/mol.

$S^\circ_{diamant} = 2,5$ J/mol·K

$S^\circ_{H_2O(g)} = 188,5$ J/mol·K

$S^\circ_{CO} = 197,7$ J/mol·K

$S^\circ_{H_2} = 130,5$ J/mol·K

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1981).

R: 8,3 J/mol·K.

31. Folosind metoda osmometrică pentru determinarea masei moleculare a unei substanțe s-a găsit că aceasta este egală cu 20 000 g/mol. Să se determine cantitatea de substanță dizolvată într-un litru de soluție care la 25°C prezintă o presiune osmotică de 175 mm coloană de apă [21].

R: 13,914 g.

32. O probă cu masa de 25 g conține un amestec de NaCl și KCl. După dizolvarea probei în apă, se adaugă 840 ml soluție de $AgNO_3$ 0,5 m. După filtrarea precipitatului, în filtrat se introduce o plăcuță de cupru cu masa de 100 g; după un timp plăcuța cîntărește 101,52 g. Să se calculeze compoziția în procente de masă a amestecului.

(Tabăra Națională de Chimie, Suceava 1985).

R: 70,2% NaCl; 29,8% KCl.

33. Să se calculeze presiunea osmotică a unei soluții cu un volum de 50 cm^3 ce conține 2 g zahăr. Masa molară a zahărului este 342 g/mol [21].

R: 2,86 atm.

34. Într-o soluție de azotat de argint de concentrație 1*M*, se cufundă o sîrmă de aluminiu de masă 27 g. După ce tot argintul a fost depus, sîrma cîntărește 29,97 g. Se cere: a) masa aluminiului dizolvat; b) masa argintului depus; c) volumul soluției de azotat de argint de concentrație 1*M* utilizat; d) concentrația molară a soluției finale.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1981).

R: a) 0,27 g Al; b) 3,24 g Ag; c) 30 cm^3 sol.; d) 1/3 *M*.

35. Care este masa dinitrobenzenului, dacă la dizolvarea unui gram din acestea în 50 g de benzen se ridică temperatura de fierbere a benzenului cu 0,30°C; constanta ebulioscopică a benzenului este 2,53 kg·grad/mol [21].

R: 170 g/mol.

36. 26,8 g amestec format din doi carbonați ai unor metale bivalente, situate înaintea hidrogenului în seria activității metalelor, este tratat cu HCl pînă la obținerea efervescenței, apoi amestecul de soluții obținut este supus electrolizei degajîndu-se 6,72 l de gaz la catod. Știind că cele două săruri sînt în amestec molar 1 : 2, să se identifice cele două metale.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1977).

R: Ca, Mg.

37. Să se calculeze constanta ebulioscopică a apei dacă se știe că o soluție ce conține 0,450 g uree în 22,5 g de apă fierbe în condiții normale de presiune la temperatura de 100,170°C. Să se compare rezultatul cu valoarea teoretică a constantei ebolioscopice a apei (0,513 kg·grd./mol) [21].

R: 0,510 kg·grd./mol.

38. 15 g amalgam de sodiu reacționează cu apa și soluția alcalină obținută se neutralizează cu 15 g soluție de acid sulfuric de concentrație

9,8%, în condiţiile formării sulfatului neutru de sodiu. Se cere: a) conţinutul procentual de sodiu din amalgam; b) cantitatea de sulfat neutru de sodiu (în g) ce se formează.

(Concursul de admitere în învăţămîntul superior, 1981).

R: a) 4,6% Na; b) 2,13 g Na_2SO_4.

39. Se prepară o soluţie de clorură de calciu prin dizolvarea clorurii de calciu anhidră la temperatura de 25°C. Se cere: a) cantitatea de căldură degajată la prepararea unei soluţii 20% $CaCl_2$ prin dizolvarea a 111 g de $CaCl_2$ anhidră; b) căldura de hidratare a $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ la $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; c) căldura degajată la diluarea unei soluţii 20% $CaCl_2$ cu o soluţie 5% $CaCl_2$ (pierderile de căldură în exteriorul sistemului se neglijează; temperatura iniţială a soluţiilor este 25°C) [14].

R: a) 691,54 kJ/kg=76 761,3 kJ/kmol; b) 1 212,71 kJ/kmol; c) 30,18 kJ/kg=3 349,58 kJ/kmol.

40. Prin dizolvarea unui mol de $Na_2CO_3 \cdot nH_2O$ în 714 g H_2O s-a obţinut o soluţie de concentraţie 10,6%. Determinaţi formula acestui cristalohidrat. Ştiind că solubilitatea Na_2CO_3 anhidru este de 30 g la 100 g apă, să se afle cantitatea de Na_2CO_3 anhidru ce ar trebui adăugată la soluţia de mai sus pentru a se obţine o soluţie saturată.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1977).

R: 162,2 g Na_2CO_3; $n=10$.

41. Se consideră 831 g dintr-un amestec de NaCl, KCl şi $BaCl_2$. Amestecul se dizolvă în apă şi se tratează cu o soluţie de $AgNO_3$ pînă la precipitarea completă a ionilor de Cl^-. Se formează 10 moli AgCl. După filtrarea precipitatului de AgCl se adaugă soluţiei rămase H_2SO_4 în exces, cînd se formează un precipitat care, filtrat şi uscat, cîntăreşte 466 g. Se cere: a) numărul de moli de NaCl, KCl şi $BaCl_2$ din amestec; b) Compoziţia amestecului iniţial de NaCl, KCl şi $BaCl_2$ exprimată în procente de greutate; c) volumul soluţiei de $AgNO_3$ care conţine 0,5 moli/l necesar pentru reacţia completă; d) Masa soluţiei de H_2SO_4 de concentraţie 98% ce se consumă în reacţie.

(Concursul de admitere în învăţămîntul superior, 1975).

R: a) 2 moli NaCl, 4 moli KCl, 2 moli $BaCl_2$; b) 14,08% NaCl; 35,86% KCl, 50,06% $BaCl_2$; c) 20 l sol. $AgNO_3$; d) 200 g sol. H_2SO_4 98%.

42. Se dizolvă 143 g de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ la temperatura de 30°C, într-o cantitate de apă astfel aleasă încît să formeze o soluţie saturată. Se cere: a) cantitatea de apă necesară, dacă solubilitatea substanţei anhidre la 30°C este de 29 g; b) solubilitatea substanţei anhidre la 10°C, dacă prin răcirea soluţiei saturate la 30°C se depune 108,2 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1977).

R: a) 92,759 g apă; b) 11,279 g Na_2CO_3/100 g apă.

43. O cantitate $G=2\,000$ kg suspensie îngroşată aflată într-un decantor de volum $V=5$ m^3 conţine $u=40\%$ soluţie apoasă 10% a unei sări S. Se cere să se determine cantitatea de apă de spălare necesară spălării în curent continuu a suspensiei în scopul reducerii conţinutului de sare S pînă la 0,01% în solidul obţinut prin uscarea suspensiei spălate. Se consideră densitatea soluţiei, ρ, egală cu densitatea apei de spălare, ρ_a; densitatea particulelor solide $\rho_S=2\,500$ kg/m^3.

Observaţie: Debitul apei de spălare este egal cu debitul soluţiei decantate deoarece spălarea are loc în curent continuu şi $\rho=\rho_a$, [14].

R: 25 283,5 kg H_2O.

44. Ştiind că produsul de solubilitate al $CaSO_4$ este $P_s=6,1 \cdot 10^{-5}$, se cere să se precizeze dacă se separă sau nu $CaSO_4$ în următoarele cazuri: a) se amestecă volume egale dintr-o soluţie de $CaCl_2$ de concentraţie 0,002 molară şi o soluţie de Na_2SO_4 de concentraţie 0,002 molară; b) se amestecă volume egale dintr-o soluţie de $CaCl_2$ de concentraţie 0,04 molară şi o soluţie de Na_2SO_4 de concentraţie 0,04 molară.

(Concursul de admitere în învăţămîntul superior, 1982).

R: a) nu se separă $CaSO_4$; b) se separă $CaSO_4$.

45. Un rezervor prevăzut cu agitator conţine 60 kg apă curată. La un moment dat se începe introducerea unui debit de 10 kg/h sare solubilă şi 80 kg/h apă. Soluţia obţinută se elimină din rezervor cu un debit de 60 kg/h. Să se afle după cît timp concentraţia soluţiei la ieşirea din rezervor va fi egală cu 0,2%. Se consideră concentraţia soluţiei care se elimină, egală cu concentraţia în rezervor, presupunînd amestecarea perfectă, [14].

R: $t=0,238$ h.

46. Prin încălzirea cu acid sulfuric a 23 g alcool monohidroxilic saturat se formează 18,5 g eter A. Considerînd că reacţia decurge cantitativ, se cere: a) formula alcoolului şi formula eterului; b) scrieţi toţi compuşii organici izomeri cu eterul A; precizaţi tipul de izomerie; c) arătaţi rolul acidului sulfuric în reacţia de eterificare.

(Concursul de admitere în învăţămîntul superior, 1983).

R: a) C_2H_5OH; $H_5C_2—O—C_2H_5$; c) catalizator.

47. Într-o instalaţie continuă de obţinere a azotatului de potasiu cristalizat, 3 kg/s soluţie diluată, conţinînd 20% azotat de potasiu, este alimentată într-un evaporator, unde la temperatura de 150°C,

se concentrează pînă la 50% azotat de potasiu. Din soluția concentrată, răcită la 38°C într-un cristalizor, se separă cristale conținînd 96% azotat de potasiu; soluția mamă (saturată) conținînd 37,5% azotat de potasiu este recirculată în evaporator. Să se determine debitul W al apei evaporate, debitele S și R ale soluției concentrate și soluției mame recirculate precum și debitul P al cristalelor umede [14].

R: $W=2{,}375$ kg/s; $S=2{,}925$ kg/s; $R=2{,}30$ kg/s; $P=0{,}625$ kg/s.

48. O plăcuță metalică constituită dintr-un metal divalent Me, avînd o masă de 5 g, este suspendată cu un fir din material plastic într-un litru de soluție 1*M* sulfat de cupru. După un timp de reacție se constată că masa plăcuței crește la 6,5 g, iar concentrația soluției de $CuSO_4$ scade la 0,8*M*. Se cere: a) să se scrie reacția chimică și explicarea ei; b) să se calculeze masa atomică a Me, din care este făcută plăcuța.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1983).

R b) $A_{Me}=56$.

49. Într-un proces de obținere a sodei caustice $S_0=5\,000$ kg/h soluție diluată conținînd 10% NaOH se evaporă într-o instalație de evaporare cu două trepte; după prima treaptă de evaporare concentrația soluției este de 18% NaOH, iar concentrația produsului obținut din a doua treaptă de evaporare este de 50% NaOH. Să se determine debitele W_1 și W_2 de apă eliminată în fiecare evaporator, debitul soluției alimentate în al doilea evaporator S_1 și debitul de produs, S_2 [14]

R: $W_1=2\,222{,}22$ kg/h; $W_2=1\,777{,}78$ kg/h; $S_1=2\,777{,}78$ kg/h; $S_2=1\,000$ kg/h.

50. Într-un reactor cu funcționare continuă pentru oxidarea alcoolului metilic la aldehidă formică la 600°C, în prezență de Ag, se introduce o soluție de CH_3OH 40% (în masă) și aer cu 21% O_2 (în volum). Masa de reacție rezultată din reactor este răcită astfel încît se formează o fracție lichidă și una gazoasă care se separă. Fracția lichidă este constituită din: apă, aldehidă formică și CH_3OH netransformat în care raportul masic aldehidă/metanol este 20/1. Fracția gazoasă are compoziția, în procente de volum: 17,4% H_2; 3% CO_2; 1,4% CO; 0,8% CH_4; 1% O_2 și 76,3% N_2.

Reacția principală este însoțită de mai multe reacții secundare. Se cere: a) conversia totală și conversia utilă a metanolului; b) raportul molar: aer/metanol la intrarea în reactor; c) compoziția în procente de masă a fazei lichide formate.

(Tabăra Națională de Chimie, Suceava 1985).

R: a $C_t=95{,}9\%$; $C_u=85{,}8\%$; b) aer/$CH_3OH=1{,}81/1$; c) 69% H_2O; 29,4% CH_2O; 1,5% CH_3OH.

51. Într-o instalație industrială se produce $G=1\,000$ kg/h cristale $Na_3PO_4\cdot 12H_2O$. Soluția inițială conținînd 5,6% Na_3PO_4 este concentrată prin evaporare pînă la 35%, apoi este răcită într-un cristalizor la 20°C, temperatură la care solubilitatea Na_3PO_4 în soluția mamă este 9,91%. Din cristalizor se separă cristale de $Na_3PO_4\cdot 12H_2O$, iar 1/10 din debitul soluției mamă este recirculat în evaporator. Să se calculeze debitul S_0 al soluției inițiale și debitul W al apei evaporate [14].

R: $S_0=7\,771$ kg/h; $W=6\,739$ kg H_2O/h.

52. Folosind următoarele date să se construiască curba de solubilitate a $Pb(NO_3)_2$ și să se determine solubilitatea la 37°C.

Temperatura în °C	0	10	20	30	50	60	70
Solubilitatea în g	37,5	44,5	52,29	60,8	78,6	88	97,6

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1974).

R: 67 g $Pb(NO_3)_2$/100 g H_2O.

53. Într-un cristalizor se aduce $G=1\,000$ kg soluție saturată de bicarbonat de sodiu la 60°C. Pînă la ce temperatură trebuie răcită soluția pentru a se obține 50 kg bicarbonat de sodiu cristale; cristalele conțin 5% umiditate (soluție mamă) [14].

Se dă solubilitatea bicarbonatului de sodiu în apă în funcție de temperatură:

Temperatura, °C	60	50	40	30	20	10
Solubilitatea g $NaHCO_3$/100 g H_2O	16,4	14,45	12,70	11,10	9,60	8,15

R: $t=26$°C.

54. La ce temperatură trebuie să răcim 500 g soluție, saturată la 50°C, de hidrogenocarbonat de sodiu, pentru a obține 20 g hidrogenocarbonat de sodiu cristalizat, care mai conține 3% soluție saturată de hidrogenocarbonat de sodiu.

Solubilitatea $NaHCO_3$ în apă în funcție de temperatură

Temperatura, °C	Solubilitatea g $NaHCO_3$/100 g H_2O	Temperatura, °C	Solubilitatea g $NaHCO_3$/100 g H_2O
50	14,5	20	9,6
40	12,7	10	8,2
30	11,1		

(Proba de selecție pentru Olimpiada Internațională de Chimie, 1983).

R: t=22,5°C.

55. Două acumulatoare montate în serie alimentează un circuit în care se găsește un vas electrolitic ce conține o soluție de $AgNO_3$. Cunoscînd că rezistența unui acumulator este practic nulă, rezistența băii electrolitice și a electrozilor este de 0,5 ohmi, tensiunea electromotoare a unui acumulator este de 2V, iar tensiunea electromotoare de polarizare a voltametrului este 1,4 V, se cere să se determine ce cantitate de argint se va depune la catod într-un minut; a) în cazul cînd electrozii sînt de platină și b) în cazul cînd electrozii sînt de argint [32].

R: a) 0,3488 g; b) 0,5367 g.

56. Un curent, care traversînd o soluție de apă acidulată realizează degajarea într-o oră a 0,75 g de amestec detonant, se trece, pe rînd, prin soluțiile din două voltametre în care se găsesc dizolvate clorură de cupru monovalent și clorură de cupru bivalent. Ce cantitate de Cu se depune în fiecare voltametru în timp de 6 min? [32].

R: 0,53 g; 0,265 g.

57. O soluție de $Cr_2(SO_4)_3$3M, avînd un volum de 1 este supusă electrolizei pe electrozi inatacabili pentru a obține CrO_3. Prin soluție se trece un curent de 2A timp de 10 ore. Să se calculeze: a) cantitatea de CrO_3 obținută (în kg), dacă randamentul de curent este de 0,6; b) concentrația soluției de ioni Cr^{3+} după electroliză; c) volumul de hidrogen degajat (în condiții normale).

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1981).

R: a) 0,015 kg CrO_3; b) C_m=5,85 ioni g/l; c) 5,014 l.

58. Se efectuează electroliza soluției de $CuSO_4$ într-o cuvă electrolitică ai cărei electrozi sînt alimentați de o baterie formată din 4 elemente legate în serie. Fiecare element are tensiunea electromotoare 2V și rezistența interioară 0,1 ohmi. Cunoscînd că tensiunea electromotoare de polarizare este 1,3 V și rezistența electrozilor și a băii de $CuSO_4$ este de 1,6 ohmi, să se determine cantitatea de Cu depusă într-o oră la catod, atunci cînd electrozii sînt: a) din platină; b) din cupru [32].

R: a) 3,99 g Cu; b) 4,77 g Cu.

59. Se consideră un circuit format din 10 elemente Daniell care alimentează un circuit exterior cu rezistența de 5 ohmi. Știind că fiecare element are tensiunea electromotoare de 1,1 V și rezistența interioară de 0,5 ohmi, se cere să se determine care va fi cantitatea de Zn atacată într-o secundă în fiecare element, dacă cele 10 elemente se vor grupa în patru moduri diferite.

Interpretați rezultatele și determinați care este cel mai practic sistem de legare a surselor chimice de curent electric [32].

R: caz I: 0,36 mg Zn; caz II: 0,066 mg Zn; caz III: 0,13 mg Zn; caz IV: 0,29 mg Zn.

60. Ce cantitate de acid sulfuric de concentrație 30% reacționează cu 100 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Să se calculeze cantitatea de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ obținut.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1979).

R: 149,193 g H_2SO_4 30%; 78,538 g $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

61. Se supune reacției clorat de potasiu cu 10 cm^3 acid clorhidric de concentrație 37% și densitatea 1,2 g/cm^3. Să se calculeze: a) cantitatea de clorat de potasiu în moli și grame; b) volumul de clor măsurat la 768 mm Hg și 25°C.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior 1977).

R: a) 0,0203 moli $KClO_3$; 2,4836 g $KClO_3$; b) 1,4702 l.

62. Pentru obținerea clorurii de calciu se tratează 250 kg carbonat de calciu, care conține 20% impurități, insolubile în acizi, cu o soluție de acid clorhidric cu concentrația de 36,5%. Să se calculeze: a) masa de acid clorhidric necesar (în kg); b) cît bioxid de carbon, exprimat în kg, m^3 (normali) și kmoli rezultă; c) concentrația soluției de clorură de calciu obținută după separarea impurităților.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1975).

R: a) 400 kg sol. HCl; b) 88 kg CO_2; 2 kmoli CO_2; 44,8 m^3 CO_2; c) 43,359% $CaCl_2$.

63. Dintr-o greșeală, într-o soluție de HCl s-a introdus puțin NaOH solid, pur. Pentru a stabili compoziția soluției impurificate s-a procedat în felul următor: o probă de soluție cu masa m=1,825 g a fost neutralizată cu 30 ml soluție 0,1n de NaOH, după care s-a precipitat clorul, folosindu-se în acest scop 18 ml soluție 0,2n de $AgNO_3$. Să se calculeze: a) compoziția, în procente de masă, a soluției impure de HCl; b) compoziția în procente de masă a soluției inițiale de HCl.

(Proba de selecție pentru Olimpiada Internațională de Chimie, 1978).

R: a) 1,9233% NaCl; 6% HCl; 92,0767% H_2O; b) 7,2% HCl și 92,8% H_2O.

64. Într-o fabrică de acid clorhidric din 200 kg sare, care conține 3% impurități, se obțin 0,24 m^3 soluție de acid clorhidric cu concentrația de 37% și densitatea ρ=1 190 kg/m^3 se cere: a) să se calculeze randamentul; b) să se calculeze volumul de H_2SO_4 10 molar necesar;

c) să se calculeze normalitatea și molaritatea soluției de acid clorhidric obținută.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1979).

R: a) $\eta=87,3\%$; b) 165,8 cm^3 sol. H_2SO_4; c) $m=n=12,063$.

65. Peste 200 g soluție de acid clorhidric cu concentrația de 36,5% (procente de masă) și cu $\rho=1,18$ g/cm^3, se adaugă hidroxid de sodiu solid, pur pînă cînd concentrația soluției de acid scade la 24,89%. Se cere: a) să se calculeze concentrația molară a soluției de acid clorhidric de 36,5%; b) să se calculeze cantitatea de hidroxid de sodiu pur introdus în reacție.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1978).

R: a) 11,8 moli/l; b) 20 g NaOH.

66. O carbură metalică ionică are structura $C_x^{2+}Me^{2+}$. Știind că pentru neutralizarea hidroxidului rezultat la tratarea sa cu apă se consumă 98 kg H_2SO_4 și că rezultă 136 kg $MeSO_4$ se cere: să se identifice metalul Me și să se stabilească valoarea lui x dacă la arderea hidrocarburii rezultate din C_xMe și apă, se formează 44,8 m^3 CO_2.

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești, 1977).

R: Me=Ca; $x=2$.

67. Prin introducerea unei plăci de fier în greutate de 20 g într-o soluție de $CuSO_4$, greutatea plăcii crește cu 2 g. Se cere: a) compoziția plăcii după scoaterea ei din soluția de $CuSO_4$; b) greutatea sării feroase rezultate; c) dacă s-au folosit 300 g soluție $CuSO_4$ 20% care va fi concentrația în săruri a soluției finale.

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești, 1977).

R: a) 27,27% Fe; 72,73% Cu; b) 38 g $FeSO_4$; c) 15,82% $FeSO_4$; 8,34% $CuSO_4$.

68. Un amestec care conține benzen și naftalină supus sulfonării (rezultă acizi monosulfonici) crește în greutate cu 160 kg. Dacă se cristalizează prin răcire energică 10% din naftalină, greutatea amestecului inițial scade la 193,2 kg. Se cere: a) greutatea inițială a amestecului; b) compoziția sa procentuală.

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești, 1977).

R: a) 206 kg; b) 37,8% C_6H_6; 62,2% $C_{10}H_8$.

69. 0,25 kg hematită fin pulverizată intră în reacție cu HCl. Soluția obținută se tratează picătură cu picătură cu clorură de Sn (II), iar excesul este eliminat cu clorură de Hg (II). După ce se adaugă sulfat de mangan și acid fosforic, se titrează cu o soluție de $KMnO_4$ 0,1 N, consumîndu-se 25,6 ml $KMnO_4$. Care este conținutul procentual de fier al hematitei? [32].

R: 57,14% Fe.

70. Fosforul elementar reacționează în mediu apos cu acid azotic transformîndu-se în acid ortofosforic. Se cere: a) să se discute procesul redox; b) cantitatea de HNO_3 necesară pentru a obține 155 kg acid ortofosforic; c) ce cantitate de fosfor intră în reacție; d) care ar trebui să fie concentrația % a soluției de HNO_3 pentru a obține o soluție 15% H_3PO_4 considerînd conversia totală.

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești 1977).

R: b) 166 kg HNO_3; c) 49 kg fosfor; d) 15,45% HNO_3.

71. Pentru a neutraliza 1,6 g dintr-o soluție care conține HCl și NaCl sînt necesari 65 ml soluție de NaOH de concentrație 0,1*n*.

Întreaga cantitate de ioni Cl^- din soluția neutră rezultată necesită pentru precipitare completă 80,4 ml soluție $AgNO_3$ de concentrație 0,1*n*. Să se calculeze concentrația procentuală (în procente de masă) a HCl și NaCl în soluția inițială.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1984).

R: 14,8125% HCl și 5,625% NaCl.

72. Un amestec de fier și zinc cu masa de 2,33 g este supus acțiunii unui acid. În urma reacției produse au rezultat 896 cm^3 gaz măsurat în condiții normale. Se cere: care este compoziția procentuală în metale a amestecului întrebuințat.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1979).

R: 72,047% Fe și 27,953% Zn.

73. O placă de aluminiu în greutate de 15 g se introduce într-o soluție de sulfat feros, greutatea plăcii crescînd cu 5 g. Cu cît ar crește greutatea plăcii dacă ar părăsi placa aceeași cantitate de aluminiu prin introducerea plăcii în sulfat feric? Care este compoziția % a plăcii în ambele cazuri?

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești 1977).

R: cu 2,54 g crește în greutate placa; 63,2% Al și 36,8% Fe; 72% Al și 28% Fe.

74. Se consumă 150 kg plumb la tratarea cu un amestec 1 : 3 în greutate de H_2SO_4 și HNO_3. Se cere: a) greutatea amestecului de acizi consumați; b) compoziția % (vol) amestecului de gaze degajate.

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești 1977).

R: a) 170,4 kg ($H_2SO_4+HNO_3$); b) 17,7% SO_2 și 82,3% NO_2.

75. Dizolvînd 1 000 g de argint de puritate 80% în acid azotic, între altele se formează un gaz. Determinați volumul gazului format la 0°C și presiunea de o atmosferă și cantitatea de acid azotic consumat exprimat în grame.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1976).

R: 55,3086 l NO; 622,222 g HNO_3.

76. Reziduul obţinut după calcinarea unui amestec de aluminiu şi magnetită (în absenţa aerului) se dizolvă într-o bază degajîndu-se 6,72 l gaz. La tratarea aceleiaşi cantităţi de reziduu cu acid clorhidric se degajă 26,88 l gaz. Să se determine compoziţia amestecului iniţial şi ce cantităţi din componente intră în aceste reacţii.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1976).

R: 70,732% Fe_3O_4 şi 29,268% Al; 52,2 g Fe_3O_4 şi 21,6 g Al.

77. Să se determine compoziţia amestecului de Fe, Cu şi Al dacă prin acţiunea unei soluţii de NaOH asupra a 13 g din acest amestec se degajă 6,72 l de gaz, iar prin acţiunea acidului clorhidric 8,96 l de gaz (calculul se face pentru condiţii normale de presiune şi temperatură).

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1976).

R: 41,538% Al; 43,077% Fe; 15,385% Cu.

78. La tratarea unei alame cu hidroxid de sodiu se degajă 11,2 l hidrogen. După filtrare, reziduul se tratează în prezenţa aerului cu 40 g soluţie acid sulfuric 49%. Se cere: a) scrierea reacţiilor chimice; b) compoziţia procentuală a aliajului; c) masa sulfatului de cupru cristalizat, rezultat din reacţie. Pentru simplificarea calculului se consideră: $A_{Cu}=64$; $A_S=32$; $A_O=16$; $A_H=1$; $A_{Zn}=65$.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1975).

R: b) 16,452% Cu şi 83,548% Zn; c) 25 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

79. O probă de 280 g fier pur se tratează mai întîi cu 494 cm^3 soluţie HCl de concentraţie 26,2% cu densitatea $\rho=1,13$ g/cm^3. Fierul rămas nereacţionat se tratează în continuare cu 450 cm^3 soluţie H_2SO_4 de concentraţie 51% cu densitatea $\rho=1,4$ g/cm^3. Se cere: a) concentraţia, în moli/l a soluţiei de acid clorhidric; b) concentraţia în echivalenţi gram/l a soluţiei de acid sulfuric; c) cantităţile de metal dizolvat în cei doi acizi; d) volumul soluţiei de H_2SO_4 care nu a reacţionat.

Notă: Din reacţii rezultă săruri feroase.

(Concursul de admitere în învăţămîntul superior, 1975).

R: a) 8,1112 mol/l; b) 14,5714 echiv. gram H_2SO_4/l; c) 112,1945 g Fe au reacţionat cu HCl; 167,8055 g Fe au reacţionat cu H_2SO_4; d) 38,7112 cm^3 sol. H_2SO_4.

80. Peste o probă de alamă, care conţine 60% cupru, se toarnă acid sulfuric concentrat, degajîndu-se 11,2 l gaze, în condiţii normale. Să se determine masa probei luată în lucru şi raportul dintre numărul de atomi de cupru şi zinc din proba dată (alama conţine numai cupru şi zinc).

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1978)

R: 32,13 g probă; atomi Cu/atomi Zn=1,5432.

81. Peste un amestec format din fier şi un alt metal se toarnă HCl. Filtrîndu-se amestecul rezultat, rămîn pe filtru 12,8 g reziduu metalic, iar filtratul este tratat cu HNO_3 concentrat şi apoi cu NaOH în exces, obţinîndu-se un precipitat care după filtrare spălare şi calcinare formează 8 g substanţă de culoare roşie. Ştiind că, dacă reziduul metalic este tratat cu HNO_3 concentrat, se obţin 2,936 l gaz, să se determine: a) masa atomică a metalului ştiind că are valoarea mai mică decît 70; b) compoziţia procentuală a amestecului.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1977)

R: a) 64; b) 30,435% Fe; 69,565% Cu.

82. 16,1 g amestec format din zinc şi un metal necunoscut, reacţionează cu HNO_3 concentrat, formînd 4,48 l (în condiţii normale, amestec echimolecular de două gaze, cu masa moleculară medie 16: a) să se stabilească, prin calcul, natura gazelor din amestec; b) să se calculeze raportul dintre echivalentul metalului necunoscut şi echivalentul gazului cu masa moleculară mai mare, din amestecul de gaze degajat în reacţia cu HNO_3 concentrat.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1978)

R: $E_{Cu}/E_{NO}=1,0667$.

83. În 100 g soluţie apoasă de hidroxid de sodiu cu concentraţia 20% (procente de masă) se introduce o cantitate x de sodiu metalic, astfel încît la terminarea reacţiei se obţin y grame soluţie de hidroxid de sodiu cu concentraţia 40% (procente de masă). Se cere: a) să se determine cantitatea x (în grame) de sodiu metalic adăugată precum şi valoarea lui y; b) cunoscînd că cele y grame de soluţie de hidroxid de sodiu 40% ocupă un volum de 7 ori mai mic decît volumul soluţiei dublu normale ($2n$) de acid sulfuric necesare pentru neutralizarea hidroxidului de sodiu din cele y grame de soluţie, să se determine concentraţia molară şi cea normală a acestei soluţii de hidroxid de sodiu.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1982)

R: a) $x=14,745$ g Na; $y=114,1036$ g sol. NaOH; b) $m=n=14$.

84. Se tratează 237,4 kg Sn cu HCl rezultînd din reacţie 56 m^3 H_2. Se cere: a) raportul molar $SnCl_2 : SnCl_4$ formate în reacţie; b) cantitatea de HCl 36,5% soluţie necesară în reacţie; c) ce cantitate de nitrobenzen poate fi redusă la anilină cu $SnCl_2$ preparată?

(Tabăra Naţională de Chimie, Ploieşti 1977)

R: a) $SnCl_2 : SnCl_4=3:1$; b) 500 kg sol HCl; c) 61,5 kg nitrobenzen.

85. Într-un vas în care se găsesc 6,35 g Cu se toarnă 100 g soluție apoasă de acid azotic cu concentrația de 26%. Se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc; b) să se calculeze în procente de masă compoziția soluției rezultate la sfîrșitul reacției. Se consideră că produsul gazos rezultat din reacție nu reacționează cu apa.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1984)

R: b) 17,873% $Cu(NO_3)_2$; 8,94% HNO_3; 73,187% H_2O.

86. Se dizolvă în acid clorhidric o probă de 4,7 g fier, iar soluția rezultată este filtrată cantitativ pentru a fi separată de particulele de cărbune. În filtrat se adaugă puțin acid azotic care oxidează ionii de Fe^{2+} la ioni Fe^{3+}, apoi amoniac în exces. Precipitatul format este spălat bine prin decantare, filtrat și apoi calcinat. Rezultă 6,5 g de substanță solidă, roșie: a) care este compusul rezultat în final? b) care este procentul de carbon din fier, presupunînd că nu mai sînt prezente elemente în afară de Fe și C? c) cu ce varietate tehnică de fier avem de-a face? [26].

R: a) Fe_2O_3; b) 3,19% C; c) fontă.

87. Prin dizolvarea unui gram dintr-un metal, în acid clorhidric, s-au obținut 1 393 cm^3 de hidrogen la temperatura de 25°C și presiunea de 740 mm Hg. Cunoscîndu-se căldura specifică a metalului, $c=$ $=0,23$ cal/g·°C, să se calculeze masa atomică a acestuia. După identificarea metalului folosit, să se scrie reacția care a avut loc prin tratarea sa cu HCl [32].

Indicație: în rezolvarea problemei se va folosi legea lui Dulong și Petit.

R: Al, $Al+3HCl=AlCl_3+3/2H_2$.

88. Un aliaj de Cu-Ag cu masa de 6,54 g reacționează la cald cu H_2SO_4 concentrat; gazul degajat și amestecat cu un exces de oxigen se trece peste Pt încălzită la 450°C și se introduce apoi într-o soluție de amoniac. Soluția astfel obținută, evaporată și la uscare dă un reziduu de 7,79 g. Se cere să se calculeze: a) compoziția aliajului; b) cantitatea de oxigen ce reacționează cu SO_2; c) volumul de gaz degajat în urma reacției unui gram de aliaj cu acidul azotic [32].

R: a) 39,5% Cu; 60,5% Ag; b) 0,66 l O_2; c) 0,135 l NO.

89. Pentru a stabili dacă un aliaj, care cuprinde zinc, aluminiu și cupru, conține și siliciu s-au făcut următoarele determinări: 1 g de aliaj s-a tratat cu o soluție de acid clorhidric și s-au obținut 840 ml hidrogen, la o temperatură de 19,5°C și la o presiune de 1 atm rămînînd un reziduu de 133 mg. Tot 1 g de aliaj s-a tratat cu hidroxid de sodiu și s-au obținut aceleași rezultate. Calculați compoziția aliajului în procente de masă.

(Proba de selecție pentru Olimpiada Internațională de Chimie 1978).

R: 32,774% Zn; 53,926% Al; 13,3% Cu.

90. 13 g dintr-un metal necunoscut au fost tratate cu un exces dintr-o soluție de acid azotic foarte diluată. La soluția obținută s-a adăugat un exces dintr-o soluție de hidroxid alcalin și s-a încălzit, ceea ce a condus la degajarea a 1,12 l gaz (condiții normale). Să se scrie ecuațiile reacțiilor corespunzătoare. Să se determine care este metalul dizolvat în acid azotic. Să se argumenteze răspunsul prin calcul.

(Olimpiada Internațională de Chimie, 1979).

R: $8M+10HNO_3=8M(NO_3)_n+n\ NH_4NO_3+3n\ H_2O$.

$n\ NH_4NO_3+n\ NaOH=n\ NH_3+n\ H_2O+n\ NaNO_3$.

M=Zn (zinc).

91. Raportul între conținutul în carbon (exprimat în procente de masă) al unui alcool monohidroxilic saturat și al alchenei corespunzătoare este 0,700. Se cere: a) să se stabilească formulele moleculare ale alcoolului și alchenei; b) să se scrie structurile tuturor izomerilor posibili corespunzînd formulelor moleculare ale alcoolului și respectiv alchenei; c) să se calculeze cantitatea de apă de brom (exprimată în g) de concentrație 1% (procente de masă) ce poate reacționa cu 0,1 moli alchenă.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1982).

R: a) C_3H_8O, C_3H_6; c) 1 600 g apă de brom 1%.

92. Un amestec format din alcool metilic și alcool etilic conține 0,387 g oxigen pe gram de amestec. Să se calculeze compoziția procentuală a amestecului.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1978).

R: 25,7556% CH_3OH; 74,2444% C_2H_5OH.

93. Analiza unui amestec de cloroform și tetraclorură de carbon arată un conținut de 90,05% Cl. Care este compoziția amestecului în % greutate (se notează cu x $CHCl_3$ și cu y CCl_4).

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1976).

R: 30,16% CCl_4; 69,84% $CHCl_3$.

94. Presiunea de vapori a benzenului pur și a toluenului la 20°C este 74,7 mm Hg, respectiv 22 mmHg. Să se calculeze presiunile parțiale ale benzenului și toluenului și presiunea totală a unei soluții pentru care fracția molară a benzenului este 0,80 [21].

R: 59,8 mm Hg; 4,4 mm Hg; 64,2 mm Hg.

95. Două lichide nemiscibile A și B sînt distilate în amestec la presiune atmosferică, la temperatura de 60°C. La această temperatură,

presiunea de vapori a componentului A este $p^{\circ}_A=365$ mm Hg. Să se determine masa molară a componentului B, dacă distilatul conține 43% A iar masa molară a componentului A este $M_A=82$ [21].

R: 100.

96. Concentrația medie a ionului de sodiu în sîngele uman este de 0,00345 g/cm³. Care este molaritatea soluției?
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1975).

R: 0,15 moli NaCl/l sînge.

97. Indicați și explicați care este cea mai potrivită metodă pentru a separa cei doi componenți, din care este format un amestec omogen, dacă aceștia au temperaturi de topire și de fierbere foarte apropiate.
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1974).

R: antrenarea cu vapori.

98. La ce volum trebuie aduși prin diluare 150 cm³ dintr-o soluție de 15,2% Na_2CO_3 cu densitatea 1,16 g/cm³ pentru a obține o soluție de concentrație $M/2$?
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1974).

R: 499 cm³.

99. Gradul de ionizare a acidului cianhidric într-o soluție apoasă de concentrație 0,2 M, la 25°C, este de $1,4 \cdot 10^{-2}$%.

Să se calculeze: a) constanta de ionizare a acidului cianhidric la această temperatură; b) concentrația ionilor H_3O^+ din această soluție; c) ce volum de apă trebuie să se adauge unui litru de soluție de acid cianhidric 0,2M pentru ca gradul de ionizare să se dubleze.
(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1981).

R: a) $K_a=3,92 \cdot 10^{-9}$ mol/dm³; b) $[H_3O^+]=2,8 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³; c) $V=3$ l apă.

100. Ce cantități de H_2SO_4 30% și H_2SO_4 98% trebuie utilizate pentru obținerea a 200 ml H_2SO_4 5M cu densitatea $\rho=1,286$ g/cm³.
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1975).

R: 226,552 g sol. H_2SO_4 30% și 30,648 g sol. H_2SO_4 98%.

101. Se amestecă 600 g de soluție de acid sulfuric 42% cu 400 g soluție de acid sulfuric 20% și 100 g soluție de acid sulfuric 5% adăugîndu-se la acest amestec încă 900 g apă distilată. Care va fi concentrația finală a soluției de acid sulfuric exprimată în procente?
(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1976).

R: 16,85%.

102. Un volum de soluție de HCl cu $\rho=1,1$ g/cm³ de concentrație 20% se diluează cu 5 volume de apă ($\rho=1$ g/cm³). Se cere: a) concentrația molară, normală și procentuală a soluției obținute; b) 400 ml soluție obținută prin diluare reacționează cu 13 g metal bivalent. Determinați masa atomică a metalului.
(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1977).

R: a) 1 mol/l; 1 val/l; 3,607%; b) $M=65$; Zn.

103. Se dau amestecurile sulfonitrice 1, 2, 3, cu compozițiile: amestecul 1, 40% H_2SO_4, 20% HNO_3, 40% H_2O; amestecul 2, 20% H_2SO_4, 40% HNO_3, 40% H_2O; amestecul 3, 25% H_2SO_4, 10% HNO_3, 65% H_2O. Ce cantități din amestecurile 1, 2, 3, sînt necesare pentru a obține 1 500 kg amestec 4 de compoziție: 30% H_2SO_4, 20% HNO_3, 50% H_2O [14].

R: $m_1=600$ kg; $m_2=300$ kg; $m_3=600$ kg.

104. Se prepară 20 kg soluție de H_2SO_4 și HNO_3 din 2, 1 kg H_2SO_4, 1,4 kg apă, o soluție S_1 de H_2SO_4 90%, o soluție S_2 de H_2SO_4 50% și o soluție S_3 de 20% H_2SO_4 și 60 HNO_3. Știind că soluția S_4 astfel preparată poate fi neutralizată cu 278,2 l soluție NaOH 1M și că H_2SO_4 separat poate precipita 159,182 l soluție $BaCl_2$ 1N să se determine: a) cantitățile de soluție S_1 și soluție S_2 necesare; b) concentrațiile procentuale de H_2SO_4 și HNO_3 din soluția S_1; c) cantitatea soluției scoase, egală cu cantitatea de apă adăugată pentru a aduce soluția S_4 la concentrația de 20%.
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1977.

R: a) 3 kg S_1; 1 kg S_2; b) 39% H_2SO_4; 37,5% HNO_3; c) 14,771 kg.

105. I. Să se calculeze pH-ul soluțiilor rezultate în urma amestecării următoarelor soluții: a) 10 ml soluție acid clorhidric 0,1M cu 5 ml soluție de hidroxid de potasiu 0,2M; b) 20 ml soluție acid clorhidric 0,3M cu 20 ml soluție de hidroxid de potasiu 0,1M.

II. Să se calculeze concentrația ionilor de hidrogen dintr-o soluție 0,02M de amoniac, cunoscînd constanta de bazicitate a amoniacului $K_b=1,8 \cdot 10^{-5}$.
(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1981)

R: I. a) pH=7; b) pH=1; II. $[H_3O^+]=1/6 \cdot 10^{-10}$ mol/l.

106. Într-o soluție de acid sulfuric cu densitatea $\rho=1\,170$ kg/m³, fracția molară a acidului sulfuric este de 0,056: a) să se calculeze molaritatea și concentrația în procente de masă a acestei soluții; b) 110 g din soluția de mai sus se tratează cu 50 g de soluție de hidroxid de sodiu. Se obține o soluție în care concentrația acidului sulfuric nereacționat este de 9,74% (procente de masă). Să se calculeze concentrația soluției de hidroxid de sodiu.
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1980).

R: a) $m=2,9145$ mol/l; 24,413%; b) 18,4%.

107. Se prepară o soluţie de hidroxid de sodiu adăugînd unei soluţii de 10% carbonat de sodiu o soluţie 25% hidroxid de calciu în proporţie stoichiometrică. Să se exprime în procente gravimetrice compoziţia amestecului final dacă randamentul reacţiei este de 99% [14].

R: 0,08% Na_2CO_3; 0,05% $Ca(OH)_2$; 5,64% NaOH; 7,05% $CaCO_3$; 87,18% H_2O.

108. În 250 ml soluţie se găsesc 3 g acid acetic, care are $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Să se calculeze: a) concentraţia molară a soluţiei de acid acetic; b) gradul de ionizare. Dacă soluţiei iniţiale i se adaugă 0,75 l apă să se calculeze: c) concentraţia molară a soluţiei nou obţinute; d) concentraţiile la echilibru ale speciilor chimice existente în soluţie; e) gradul de ionizare.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1979).

R: a) 0,2 mol/l; b) $\alpha = 0{,}9442\%$; c) 0,05 mol/l; d) $[CH_3COOH] = 0{,}04906$ mol/l; $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 9{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol/l; e) $\alpha = 1{,}88\%$.

109. Într-un rezervor de 5 m^3, plin cu o soluţie apoasă de concentraţie 10% se introduce o soluţie apoasă de concentraţie 35% cu un debit de 3 kg/s. Considerîndu-se amestecarea perfectă (rezervorul este prevăzut cu agitator) şi debitul soluţiei evacuate egal cu debitul soluţiei introduse, să se afle care va fi concentraţia soluţiei evacuate după o jumătate de oră. După cît timp concentraţia soluţiei va fi 15%? Se consideră densitatea soluţiei egală cu densitatea apei [14].

R: $c = 26{,}5\%$; $\tau = 6'12''$.

110. Un rezervor cu amestecare uniformă, de capacitate 500 m^3 conţine în 3/4 din volumul său de apă în care se află în suspensie 25 000 kg de material organic. La un moment dat se începe introducerea apei cu un debit de 100 m^3/h şi simultan se evacuează suspensie cu un debit de 70 m^3/h. Cît material organic este în rezervor după trei ore de la începutul evacuării suspensiei? Se consideră densitatea suspensiei egală cu densitatea apei [14].

R: 22 430,16 kg.

111. Constanta de distribuţie a H_2O_2 între H_2O şi alcool amilic este 7,01. O soluţie de 1,95 g H_2O_2 în 500 ml alcool amilic trebuie separată prin extragere cu apă. Cîte grame de H_2O_2 rămîn în soluţia de alcool amilic dacă: a) extracţia se face o dată cu 100 ml H_2O; b) extracţia se face în 5 etape fiecare cu 20 ml H_2O [14].

R: a) 0,81 g H_2O_2; b) 0,57 g H_2O_2.

112. Un amestec de două hidrocarburi aromatice izomere, care conţin 90,57% C, iar în fază gazoasă au faţă de aer densitatea $d = 3{,}66$, este oxidat cu permanganat de potasiu, în mediu de acid sulfuric. Prin separarea compuşilor organici solizi, rezultaţi din oxidare, se obţine un amestec format din 59,51% acid benzoic şi 40,49% acid ftalic. Se cere: a) să se stabilească formulele de structură ale celor două hidrocarburi; b) să se calculeze raportul molar al amestecului de hidrocarburi; c) să se calculeze numărul de moli de permanganat de potasiu, necesar oxidării unei mase de 318 g amestec de hidrocarburi.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1978).

R: a) etilbenzen şi ortoxilen; b) EB/OX=2/1; c) 7,2 moli $KMnO_4$.

113. Dintr-un vas care conţine 9,2 kg alcool etilic, se scoate o anumită cantitate de alcool şi se supune oxidării cu bicarbonat de potasiu în mediu de acid sulfuric. Restul de alcool etilic se oxidează cu permanganat de potasiu, tot în mediu de acid sulfuric. Ştiind că pentru efectuarea celor două oxidări s-au consumat în total 24,17 kg acid sulfuric 100% să se calculeze: a) procentul de alcool etilic transformat în fiecare din cele două substanţe considerînd un randament de 100%; b) masele celor două substanţe rezultate prin oxidarea alcoolului etilic; c) masa de bicromat de potasiu necesar oxidării; d) masa de permanganat de potasiu necesar oxidării.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1975).

R: a) 24,922% C_2H_5OH transf. în CH_3CHO şi 75,078% C_2H_5OH transf. în CH_3COOH; b) 2,1931 kg CH_3CHO; 9,0094% kg CH_3COOH; c) 4,8847 kg $K_2Cr_2O_7$; d) 18,9798 kg $KMnO_4$.

114. Pentru a stabili compoziţia unui amestec format din alcool metilic (A) şi acetonă (C) acesta este supus unei arderi complete obţinîndu-se m_1 grame CO_2 şi m_2 grame H_2O. Se cere: a) să se stabilească o relaţie generală pe baza căreia să se poată calcula raportul molar A/C, în funcţie de m_1 şi m_2; b) să se stabilească relaţiile generale pe baza cărora să se poată calcula compoziţia molară procentuală în A şi C, în funcţie de m_1 şi m_2; c) să se stabilească relaţiile generale pe baza cărora să se poată calcula compoziţia procentuală în greutate în A şi C, în funcţie de m_1 şi m_2; d) ştiind că $m_1 = 26{,}4$ g şi $m_2 = 16{,}2$ g, să se calculeze pe baza relaţiilor de la punctele a, b, şi c valorile: raportului molar, compoziţiei molare procentuale şi compoziţiei procentuale în greutate ale amestecului dat; e) să se calculeze volumul (în condiţii normale) de aer, cu 20% oxigen, necesar arderii amestecului.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1974).

R: a) $A/C = \dfrac{3{,}703m_2 - 1{,}486m_1}{m_1 - 1{,}233m_2}$; b) $\%\ A = \dfrac{5{,}55m_2 - 2{,}33m_1}{0{,}037m_2 - 7{,}3 \cdot 10^{-3}m_1}$

$\%\ C = \dfrac{1{,}5m_1 - 1{,}85m_2}{0{,}037m_2 - 7{,}3 \cdot 10^{-3}m_1}$; c) $\%\ A = \dfrac{17\,760m_2 - 7\,136m_1}{70{,}3m_2 + 15{,}64m_1}$;

$\% = C\dfrac{8\,700m_1 - 10\,730m_2}{70{,}3m_2 + 15{,}64m_1}$; d) A/C = 3,223/l; % moli: % A = 76,32; % B = 23,68; % masă: % A = 64; % B = 36; e) 95,289 l aer.

115. O soluție 0,02*M* de bază slabă BOH are *p*H-ul 10. Se cere: a) concentrația ionilor HO^-, B^+ precum și concentrația bazei nedisociate, din soluția ce a atins echilibrul; b) constanta de bazicitate a bazei slabe BOH; c) cum variază gradul de ionizare a bazei BOH dacă soluția sa se diluează la dublu cu apă?

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1983).

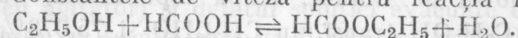
R: a) $[B^+] = [HO^-] = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $[BOH] = 1{,}99 \cdot 10^{-2}$ mol/l; b) $K_b = 5{,}025 \cdot 10^{-7}$; c) $\alpha_1 = \alpha\sqrt{2}$.

116. După stabilirea unui echilibru în reacția de esterificare a acidului acetic cu alcoolul etilic, amestecul de reacție are următoarea compoziție: $C_{ester} = C_{apa} = 0{,}59$ mol/l; $C_{acid} = C_{alcool} = 0{,}41$ mol/l. Să se calculeze: a) constanta de echilibru; b) raportul molar al reactanților la începutul reacției.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1979).

R: a) $K_e = 2{,}0708$; b) 1 : 1.

117. Constantele de viteză pentru reacția reversibilă:



$$C_2H_5OH + HCOOH \rightleftharpoons HCOOC_2H_5 + H_2O$$

sînt $k_1 = 1{,}85 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} și $k_{-1} = 1{,}76 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} la 24,8°C. Știind că se folosește o soluție apoasă de 56% etanol și acid formic de concentrație 0,07 mol·l^{-1} într-un mediu de HCl 0,026*N*, să se determine: a) procentul de acid formic care se transformă la echilibru în formiat de etil; b) timpul necesar esterificării în proporție de 90% [21].

R: 51,3%; 638,4 min.

118. La saponificarea acetatului de metil cu NaOH, un procent de 20% din concentrația inițială de ester este saponificat în 10 min. Concentrațiile inițiale sînt egale cu 0,01*M*. Să se calculeze: a) timpul necesar pentru saponificarea a 50%, 75% și 99% din concentrația inițială de acetat de metil; b) concentrația de alcool metilic care se obține după 0,5 ore [21].

R: a) ptr. 50% 40 min; ptr. 75% 120 min; ptr. 99% 3 960 min; b) 0,00428 mol/l.

119. La saponificarea acetatului de etil cu NaOH la 27°C, concentrațiile inițiale ale reactanților fiind egale se obțin experimental următoarele date:

t (min) = 0	2	5	9	14	20	27	35	45
$[OH^-]\,10^3 = 10$	9,1	8,0	6,9	5,9	5,0	4,26	3,64	3,08

1) să se traseze graficul $c = c(t)$;
2) să se afle ordinul de reacție prin calcul;
3) să se afle constanta de viteză la 27°C și 57°C, dacă energia de activare este 70 kJ/mol.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1981).

120. Pentru determinarea constantei de viteză de reacție la saponificarea unui ester al unui acid monocarboxilic cu KOH, au fost luate la diferite intervale de timp, probe din amestecul de reacție și titrate cu HCl 1N. Soluția conținea inițial 0,25 moli l^{-1} ester. O probă de 10 ml a fost titrată la început (t = 0) cu 5,05 cm³ HCl 1N, iar alta egală, după 5 minute cu 3,65 cm³. Să se determine constanta de viteză, dacă reacția este de ordinul 2 [21].

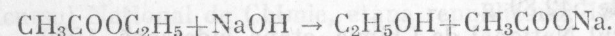
R: $k = 0{,}39$ l·mol^{-1}·min^{-1}.

121. Pentru obținerea acetatului de etil se folosesc: alcool etilic 95%, acid acetic 98% și acid sulfuric concentrat drept catalizator. Considerăm că reacția are loc în condiții în care *K* = 4, iar raportul molar alcool: acid este de 3 : 1. După separarea catalizatorului, masa de reacție este supusă distilării și se obține un produs format din 93% ester, 2% alcool și 5% apă. Se cere: a) să se calculeze conversia acidului acetic în ester; b) să se calculeze masele de alcool etilic 95% și acid acetic 98% care s-au consumat pentru fabricarea unei tone de produs (cu 93% ester).

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1979).

R: a) 86,5%; b) 1 774,758 kg C_2H_5OH 95%; 748,0074 kg CH_3COOH 98%.

122. Să se calculeze constanta de viteză și ordinul de reacție pentru procesul:



$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + CH_3COONa.$$

dacă concentrația inițială de NaOH este 0,01 mol·l^{-1}, iar de ester de 0,05 mol·l^{-1}. Variația conversiei *x* în timp este următoarea [21]:

t, s	0	178	273	531	866	1 510	1 918
$10^3 \cdot x$, mol·l^{-1}	0	0,88	1,16	1,88	2,56	3,35	3,77

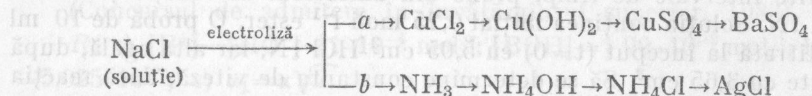
R: 0,107 l·mol^{-1} s^{-1} ord. 2.

123. La reacția de preparare a dinitrobenzenului, s-a observat că plecînd de la trei moli de acid azotic și un mol de nitrobenzen, după 20 min, concentrația de nitrobenzen se reduce la jumătate. În acel

moment proporţia între izomerii orto, meta şi para este de 6,4 : 93,5 : 0,1. Ştiind că reacţia de nitrare este de ordinul 2, să se determine constantele de viteză ale celor trei reacţii paralele [21].

R: $8{,}17\cdot10^{-4}$; $11{,}9\cdot10^{-3}$; $12{,}7\cdot10^{-6}$ l mol$^{-1}\cdot$min^{-1}.

124. Prin electroliză clorura de sodiu se descompune în două substanţe chimice diferite, *a* şi *b*. Stabiliţi cu ce reactivi trebuie tratate aceste substanţe pentru a realiza şirul reacţiilor indicate în schema de mai jos:



Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice corespunzătoare tuturor transformărilor cuprinse în schemă.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1979)

R: $a = Cl_2$; $b = H_2$.

125. Într-un pahar se găseşte o soluţie de acid clorhidric cu concentraţia 6 m şi densitatea $\rho = 1{,}1$ g/ml. Peste această soluţie se adaugă 80 g soluţie de hidroxid de sodiu cu concentraţia de 10%. În soluţia nou formată se găseşte un exces de acid într-un procent de masă de 2,704%. Să se calculeze volumul soluţiei care s-a găsit iniţial în pahar.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1979)

R: $V = 50$ cm^3.

126. Câţi moli de $MeSO_4$ se precipită prin tratarea unui litru de soluţie de acid sulfuric cu un exces de hidroxid al unui metal alcalino-pămîntos, cunoscînd că 50 ml din soluţia de acid consumă pentru neutralizare 50 ml soluţie de hidroxid de potasiu de concentraţie 4,66 m. Să se identifice metalul, dacă masa precipitatului format $MeSO_4$ este de 542,89 g.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1979).

R: Me = Ba; 2,33 moli $BaSO_4$.

127. Prin sulfonarea benzenului cu acid sulfuric 100%, se obţine, în anumite condiţii, un amestec format din acid benzenmonosulfonic şi acid benzendisulfonic într-un raport molar de 8/1. Să se calculeze: a) masa de acid sulfuric 100% necesară pentru obţinerea a 3 004 kg amestec ştiind că concentraţia acidului sulfuric rezidual nu trebuie să scadă sub 70%; b) conversia în acid benzensulfonic şi randamentul sulfonării.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1979).

R: a) 7 850 kg H_2SO_4; b) Conv. = 50%; $\eta = 100\%$.

128. Se nitrează benzenul cu 635 kg amestec nitrant ce conţine 20% HNO_3. Să se calculeze cantitatea de nitrobenzen obţinut, dacă acidul rezidual conţine 2% HNO_3.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1984).

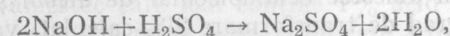
R: 217,756 kg $C_6H_5NO_2$.

129. La amestecarea unei soluţii de azotat de argint cu o cantitate egală dintr-o soluţie de clorură de sodiu, substanţele reacţionează total. Se cere: a) concentraţia procentuală a soluţiei de clorură de sodiu dacă soluţia de azotat de argint are concentraţia de 3,4%; b) concentraţia procentuală a soluţiei de azotat de sodiu ce rezultă din reacţie.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1982).

R: a) 1,17%; b) 0,8624%.

130. Fie v_1, n_1, volumul, respectiv normalitatea unei soluţii de H_2SO_4, iar v_2, n_2, volumul, respectiv normalitatea unei soluţii de NaOH. Considerînd că prin amestecarea celor două soluţii substanţele reacţionează integral conform ecuaţiei:



$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O,$$

să se demonstreze valabilitatea relaţiei $v_1/v_2 = n_1/n_2$.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1985)

131. O soluţie de azotat de argint conţine, la litru, o cantitate necunoscută din această substanţă. Adăugind la 100 ml din această soluţie 7,3 ml soluţie de acid clorhidric, care conţine 50 g de acid la litru, se precipită tot argintul sub formă de clorură. Se cere: a) care este masa clorurii de argint precipitată; b) care este masa azotatului de argint conţinut într-un litru de soluţie; c) dacă masa acidului conţinut în 7,3 ml de soluţie de acid clorhidric s-ar găsi în stare gazoasă la 0°C şi 760 mm Hg ce volum ar ocupa?

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1975)

R: a) 1,435 AgCl; b) 17 g $AgNO_3$/l sol.; c) 0,224 l.

132. Se consideră că 400 g soluţie de NaOH 20% (masă) reacţionează cu 243,33 g soluţie de HCl 30% (masă). Se cere: a) masa de sare formată în grame şi moli; b) concentraţia procentuală a sării în soluţia finală.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1984).

R: a) 117 g NaCl sau 2 moli NaCl; b) 18,187%.

133. Prin electroliza unei soluţii apoase de clorură de sodiu cu catod de Hg se formează la catod 180 kg amalgam (Na-Hg). Ştiind că prin tratarea cu 500 kg apă fierbinte a amalgamului rezultă o soluţie

de 20% NaOH, se cere să se stabilească greutatea inițială a catodului (Hg).

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești 1977)

R: 115,370 kg Hg.

134. La sulfonarea benzenului se folosește H_2SO_4 100% obținîndu-se acid monobenzensulfonic și metabenzendisulfonic în raportul molar 3 : 5. Se cere: a) cantitatea de benzen ce poate fi sulfonată cu 250 kg H_2SO_4 100%, știind că în final concentrația acidului sulfuric rezidual este de 49% (greutatea acizilor sulfonici nu se consideră); b) cantitățile din cei doi acizi sulfonici preparați.

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești, 1977)

R: 103,5 kg C_6H_6; 78,7 kg $C_6H_5SO_3H$ și 197,5 kg $C_6H_4(SO_3H)_2$.

135. Se tratează acidul propanoic cu un alcool monohidroxilic obținîndu-se un produs cu densitatea relativă a vaporilor față de bioxidul de carbon egală cu 2,636. Se cere: a) determinarea alcoolului care reacționează cu acidul propanoic; b) știind că reacția dată este reversibilă și că pornind de la un amestec echimolecular de alcool și acid, echilibrul s-a stabilit la un grad de transformare 2/3, calculați valoarea constantei de echilibru a reacției; c) cunoscînd concentrația inițială a alcoolului egală cu 2 mol/l, calculați ce parte din acidul propanoic se transformă, dacă concentrația inițială a acestuia este 514 mol/l; d) randamentul reacției de esterificare în condițiile de la punctul c); e) cum se poate deplasa echilibrul în procesul amintit spre formarea esterului? Se pot utiliza catalizatori în acest scop? Argumentați răspunsul.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1975)

R: a) $CH_3(CH_2)_2OH$; b) $K=4$; c) 0,3887%; d) 99,9%.

136. O probă de 5,35 g dintr-o amină aromatică primară A este tratată la 0° cu acid azotos în prezență de acid clorhidric, rezultînd un compus B. La încălzirea soluției acestui compus, se degajă 1,12 l dintr-un gaz G (condiții normale), alături obținîndu-se o substanță C, solubilă în alcalii. Se cere: 1) notîndu-se cu Ar restul aromatic din amina primară aromatică, să se scrie toate reacțiile menționate în enunț; 2) să se determine masa molară a aminei aromatice și de aici formula moleculară; 3) ce structuri sînt posibile pentru formula moleculară respectivă; 4) compusul C oxidat în anumite condiții dă acid salicilic. a) să se scrie structurile compușilor A, B, C; b) ce cantitate de acid salicilic se obține din 21,4 g amină aromatică, dacă randamentul global la obținerea acidului salicilic este de 60%.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1975)

R: A: o metilanilina; B: $CH_3C_6H_4N^+{\equiv}N]Cl^-$; C: $CH_3C_6H_4OH$; 16,56 g acid salicilic.

137. Se tratează o cantitate de benzen cu 210 g amestec sulfonitric ce conține 30% greutate HNO_3. După efectuarea reacției, acidul rezidual conține 3,15 g HNO_3. Să se scrie ecuația chimică a reacției și să se calculeze cantitatea de nitrobenzen rezultată din reacție (în grame și moli) admițînd un randament de 80% față de HNO_3 reacționat.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1975)

R: 93,48 g $C_6H_5NO_2$.

138. Știind că o gliceridă dă la hidroliză numai acid palmitic (și glicerină) să se calculeze cantitatea (în g) de gliceridă necesară obținerii a 920 g de glicerină, cunoscînd că randamentul reacției de hidroliză este de 80%.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1983).

R: 10 075 g gliceridă.

139. În procedeul discontinuu de fabricare industrială a nitrobenzenului, se folosește un amestec nitrant cu următoarea compoziție: 55% H_2SO_4, 36% HNO_3 și 9% H_2O. Adăugînd la o anumită cantitate de benzen 4 400 kg din acest amestec nitrant, se obține la sfîrșitul reacției un amestec care mai conține 1% acid azotic nereacționat. Se cere: a) să se calculeze masa benzenului care a fost supus nitrării, considerînd un randament al nitrării de 100%; b) să se calculeze masa de anilină ce se poate obține din nitrobenzenul rezultat, dacă randamentul reducerii este de 95%; c) să se indice reacțiile prin intermediul cărora se pot obține izomerii fenilendiaminei, din nitrobenzen; d) să se calculeze masa de anilină care trebuie luată în lucru, pentru a obține 248,4 kg paranitroanilină, știind că în reacția de nitrare se formează orto și paranitroderivat într-un raport molar orto/para=1/9.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1977)

R: a) 1 883,331 kg C_6H_6; b) 2 133,3386 kg $C_6H_5NH_2$; d) 150,66 kg $C_6H_5NH_2$.

140. Prin hidroliza unui amestec echimolecular format dintr-un derivat halogenat cu compoziția C=37,21%, H=7,75%, Cl=55,04%, care are $M=64{,}5$ și omologul imediat superior, se obține la un randament de 80% o masă $m=169{,}6$ g produse pure organice. Acestea sînt supuse unei arderi complete, folosind în acest scop un exces de aer de 20%. Se cere: a) să se stabilească formulele de structură posibile ale compușilor din amestecul inițial; b) să se calculeze compoziția procentuală a amestecului celor doi derivați halogenați; c) să se calculeze volumul de aer, în condiții normale, necesar arderii, considerînd compoziția acestuia în volume de 20% O_2 și 80% N_2; d) să se calculeze compoziția procentuală în volum a gazelor rezultate din ardere, considerînd că ele nu mai conțin apă în stare de vapori.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1978).

R: a) C_2H_5Cl, C_3H_7Cl; b) 45,105% C_2H_5Cl; 54,895% C_3H_7Cl; c) 1 612,8 l; d) 94,679% N_2; 4,734% O_2; 0,587% CO_2.

141. Pentru obţinerea dodecilbenzenului, benzenul se poate alchila cu dodecanoli în prezenţa acidului sulfuric. Într-un experiment, din 372 g *n*-dodecanol-2, s-au obţinut după separarea acidului sulfuric şi a excesului de benzen 478,2 g amestec format din dodecilbenzen, didodecilbenzen şi alcool nereacţionat.

Prin analiză s-a constatat că 1 g de amestec conţine 3,35 mg oxigen. Se cere: a) să se indice formulele de structură ale *n*-dodecanolilor izomeri; b) propuneţi un mecanism pentru alchilarea benzenului cu *n*-alcooli secundari, în prezenţa acidului sulfuric; c) să se calculeze numărul de moli de dodecilbenzen, didodecilbenzen şi alcool nereacţionat din cele 478,2 g amestec rezultat; d) să se calculeze masa minimă de acid sulfuric 99%, care trebuie introdusă la începutul reacţiei, pentru 2 moli de *n*-dodecanol, astfel încît acidul sulfuric separat la sfîrşit din reacţie să aibă o concentraţie de cel puţin 94%, considerînd că se obţin produsele de reacţie din amestecul menţionat mai sus.

(Proba de baraj pentru Olimpiada Internaţională de Chimie, 1979)

R: c) 1,7 mol dodecilbenzen; 0,1 mol didodecilbenzen; 0,1 mol dodecanol; d) 643 g.

142. a) Se tratează 100 g H_2SO_4 48% cu $Ba(OH)_2$ obţinîndu-se $BaSO_4$ astfel ca soluţia de acid sulfuric rămas ajunge la o concentraţie de 10%; să se determine cantitatea de $Ba(OH)_2$ consumată în reacţie; b) dacă se tratează 100 g soluţie H_2SO_4 48% cu 100 g soluţie $Ba(OH)_2$ de concentraţie necunoscută, astfel ca în final soluţia să conţină 10% H_2SO_4, să se determine concentraţia soluţiei de $Ba(OH)_2$ (se consideră că se consumă tot $Ba(OH)_2$ din soluţie).

(Tabăra Naţională de Chimie, Ploieşti, 1977)

R: a) 70,7 g $Ba(OH)_2$; b) 64%.

143. 29 g de amestec format din alcool etilic şi alcool izopropilic se tratează cu 60 g acid sulfuric 94%. Ştiind că amestecul gazos, rezultat în urma reacţiei totale a alcoolilor cu acidul sulfuric, decolorează o cantitate de 1 000 g soluţie apoasă de brom, cu concentraţia 9,6%, se cere: a) raportul molar al alcoolilor din amestecul dat; b) concentraţia acidului sulfuric la sfîrşitul reacţiei; c) cantitatea de benzen, exprimată în g şi moli, necesară pentru a reacţiona cu jumătate din amestecul gazos obţinut (în prezenţă de clorură de aluminiu anhidră); d) volumul de acid clorhidric gazos care reacţionează cu restul de amestec gazos şi formulele de structură ale compuşilor care se obţin; e) să se scrie ecuaţiile reacţiilor dintre produşii obţinuţi la punctul d) şi sodiul metalic.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1982)

R: a) $C_2H_5OH/C_3H_7OH=5/1$; b) 79,661%; c) 23,4 g C_6H_6; 0,3 moli C_6H_6; d) 6,72 l HCl.

144. Se tratează o cantitate de benzen cu acid sulfuric oleum şi, în urma reacţiei rezultă un amestec de acizi benzenmono şi disulfonic, în raport molar 3 : 1. Se cere: 1) să se determine cantităţile de benzen şi acid sulfuric oleum (cu 20% SO_3), consumate pentru obţinerea a 1 424 kg de amestec al celor doi acizi sulfonici (se consideră că întreaga cantitate de benzen a reacţionat şi că masa de reacţie obţinută conţine în afara celor doi acizi sulfonici numai acid sulfuric); 2) să se indice ecuaţiile reacţiilor chimice prin care, pornind de la cei doi acizi sulfonici utilizaţi ca materii prime, se poate obţine: a) *o*, *m* şi *p*-dihidroxibenzen; b) trinitrofenol; c) difenileter; d) acid adipic; 3) să se indice mecanismele reacţiilor de obţinere a acidului benzendisulfonic şi a trinitrofenolului; 4) să se ordoneze compuşii de la punctele a, b, c şi d, în ordinea descrescătoare a tăriei acide.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1982)

R: 1) 624 kg C_6H_6; 4 000 kg oleum 20% SO_3.

145. Să se calculeze volumul de gaz (măsurat în condiţii normale) care se degajă la tratarea a 178 g alanină cu acid azotos, considerînd randamentul reacţiei 78,1%.

(Concursul de admitere în învăţămîntul superior, 1983)

R: 35 l N_2.

146. Prin descompunerea termică a 2 moli de substanţă A care conţine în moleculă C, H, O, şi N se degajă un volum de 119,05 dm^3 gaz măsurat la temperatura de 527°C şi presiunea de 8 atm. După aducerea amestecului gazos în condiţii normale şi condensarea vaporilor de apă, volumul gazelor măsoară 13 dm^3, iar după trecerea acestui ultim amestec gazos printr-o soluţie de hidroxid de potasiu rezultă 78,45 dm^3 (c.n.) din care 1/7 reprezintă oxigenul şi 6/7 azotul. Se cere: a) să se determine formula substanţei A; b) să se scrie ecuaţiile reacţiilor necesare transformării substanţei A în α-alanină şi respectiv β-alanină; c) să se scrie ecuaţiile reacţiilor prin care se obţin toate substanţele necesare pentru sinteza substanţei A, folosind ca materii prime numai metan, aer şi clor. Indicaţi şi catalizatorii utilizaţi.

(Concursul Naţional de Chimie etapa republicană, 1985).

147. Într-o soluţie 20% NaOH şi care conţine 5% impurităţi de NaBr se introduce clor gazos. Cîte g de soluţie poate absorbi 2,24 l

clor gazos (c.n.) și ce cantitate de HCl ar fi necesară pentru obținerea clorului respectiv.

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești 1977)

R: 36,45 g sol. 20% NaOH și 5% NaBr; 7,3 g HCl.

148. Un volum de CO_2 barbotat printr-o soluție de NaOH 20% consumă 6 kg din această soluție cu formare de carbonat și bicarbonat. La analiza soluției finale se găsește raportul $\frac{\text{G săruri}}{\text{G soluție}} = \frac{95}{344}$. Cît CO_2 s-a consumat?

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești, 1977).

R: 20 moli CO_2.

149. Într-o soluție apoasă de dioxid de sulf se barbotează un curent de clor, pînă ce tot dioxidul de sulf este transformat. Soluția rezultată este apoi neutralizată complet cu 0,8 l soluție de hidroxid de sodiu 1 molar. Se cere: a) să se indice sistemul redox; b) să se calculeze volumul de clor barbotat în condiții normale; c) să se explice ce s-ar întîmpla dacă s-ar barbota clor în exces față de dioxidul de sulf.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1979).

R: b) 7,168 l Cl_2.

150. Reacția dioxidului de carbon cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu are loc în două etape, forma ionică a reacției din prima etapă fiind: $CO_2 (g) + HO^- (aq) \rightarrow HCO_3^- (aq)$. Se cere: a) să se scrie ecuația de viteză a reacției; b) să se calculeze viteza de reacție, știind că: $k = 2\,500$ l/mol·s, $C_{OH^-} = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ moli/l; $C_{CO_2} = 0{,}44$ g/l.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1979).

R: b) 0,01 moli/l; c) $v = 5{,}5 \cdot 10^{-3}$ moli/l·s.

151. Să se determine cantitatea de amoniac care se degajă dintr-un kg de soluție de 10% amoniac, prin încălzire la 80°C, temperatură la care solubilitatea amoniacului în apă este de 1 mol/l. Densitatea specifică a soluției de amoniac la 80°C este de 0,98 kg/l. Se neglijează volumul apei evaporate [14].

R: 84 g.

152. Să se afle concentrația procentuală a soluției obținute prin dizolvarea a două volume de hidrogen sulfurat într-un volum de apă, dacă densitatea apei este 1 g/cm³, iar volumul gazului este măsurat la 0° și 1 atm (se consideră că volumul de lichid rămîne constant) [26].

R: 0,3%.

153. Un amestec de N_2 și NO_2 cu masa moleculară medie $M = 40$, barbotat prin soluție de NaOH formează 77 g amestec echimolecular de săruri. Să se determine: a) compoziția molară a amestecului de gaze; b) ecuațiile reacțiilor celor două săruri cu $KMnO_4$ în mediu de H_2SO_4 și să se dea scurte explicații; c) variația de entalpie pentru reacția de oxidare a NO la NO_2 și stabilitatea celor doi oxizi ($H_f^\circ(NO) = 90{,}3$ kJ/mol.; $H_f^\circ(NO_2) = 33{,}8$ kJ/mol); d) dimensiunea constantei de viteză k pentru reacția de oxidare a NO la NO_2.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1985)

R: a) 33,33% N_2; 66,67% NO_2; c) −56,5 kJ/mol; NO_2 mai stabil decît NO; d) $\langle k \rangle = l^2/mol^2 \cdot s$.

154. Un amestec care conține 80% vol. amoniac și restul aer este barbotat la temperatura de 20°C și presiunea de 1 atm, prin apă. Ce volum de amestec amoniac-aer este necesar pentru a obține 5 l de soluție apoasă de amoniac cu fracția molară 0,25. Densitatea soluției apoase: 0,95 g/cm³ [14].

R: V=2013,6 l.

155. Într-o sticlă cu pereți groși umplută pe jumătate cu o soluție molară de apă oxigenată se introduce o cantitate mică de pulbere de argint, care catalizează descompunerea apei oxigenate în oxigen și apă. Se astupă imediat sticla cu un dop, care se leagă strîns de gîtul sticlei: a) scrieți ecuația chimică a reacției; b) care este presiunea la 0°, în interiorul sticlei, după ce toată apa oxigenată s-a descompus? (se va considera că oxigenul nu se dizolvă în apă și că volumul lichidului nu variază în timpul reacției chimice) [26].

Indicație: se folosesc legile gazelor, învățate la fizică.

R: a) $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$; b) 12,2 atm, independent de volumul sticlei.

156. Se prepară o soluție de hidroxid de amoniu prin dizolvarea NH_3 gaz în apă, la 25°C. Să se calculeze: a) căldura degajată la prepararea soluțiilor care conțin un mol NH_3 dizolvat în cantități diferite de apă; să se reprezinte grafic variația căldurii de dizolvare în funcție de concentrația soluției exprimată în %; b) temperatura la care s-ar încălzi soluția 24% NH_3 obținută prin dizolvarea fără răcire a NH_3 gaz în apă la 25°C; c) căldura necesară concentrării soluției 24% NH_3 la 40% NH_3 [14].

R: b) $t = 114{,}26$°C; c) $q_c = -123{,}14$ kJ/kg.

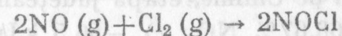
157. Presiunea de vapori a unei soluții de manitol 0,5 m este cu 0,156 mm Hg mai scăzută decît presiunea apei pure la temperatura de 20,036°C. Să se calculeze presiunea de vapori a apei pure la această temperatură [21].

R: 17,574 mm Hg.

158. La presiunea de 1 atm, 100 g apă dizolvă, la 0°C, 0,355 g CO_2, iar la 50°C, 0,076 g. Ce volum de bioxid de carbon, măsurat la 0° şi 1 atm, se degajă atunci cînd 1 kg soluţie saturată la 0° este încălzit la 50°? [26].

R: 1 415 cm^3 CO_2.

159. Se studiază cinetica reacţiei în fază gazoasă:



$$2NO\ (g) + Cl_2\ (g) \rightarrow 2NOCl$$

la temperatura $t_1 = 127$°C.

În acest scop, într-un vas de 2 l se introduc 12 g NO şi 14,2 g Cl_2. Se cere: a) să se scrie expresia vitezei de reacţie dacă se ştie că dublîndu-se cantitatea de NO, păstrînd aceeaşi cantitate de Cl_2, viteza reacţiei creşte de două ori şi de asemenea, la dublarea cantităţii de Cl_2 păstrînd aceeaşi cantitate de NO, viteza creşte de două ori; b) să se precizeze dacă reacţia este simplă sau complexă şi să se argumenteze răspunsul; c) să se calculeze viteza iniţială de reacţie v_1 la t_1, dacă la această temperatură constanta de viteză are valoarea $k_1 = 2 \cdot 10^{-3}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; d) energia de activare dacă, folosind aceleaşi cantităţi de NO şi Cl_2 ca în primul caz, dar la temperatura $t_2 = 1\ 247$°C, viteza iniţială a reacţiei este $v_2 = 1{,}6 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$. ($R = 8{,}31$ J/mol·K; ln 2 = 0,693).

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1985).

R: a) $v = k[NO][Cl_2]$; b) reacţia este complexă; c) $4 \cdot 10^{-5}$ mol/l·s; d) 96,7 kJ/mol.

160. Într-o butelie de oţel cu pereţii groşi, care rezistă la 225 atm, avînd o capacitate de 40 l, se închid 28 kg de azot lichid. Ce se întîmplă dacă butelia este lăsată într-o încăpere la 0°C? [26]. (Se consideră că se aplică legile gazelor ideale).

Indicaţie: un gaz lichefiat se evaporă complet dacă este încălzit peste temperatura lui critică.

R: Butelia explodează înainte de a ajunge la temperatura camerei, la care gazul, limitat la volumul de 40 l ar avea presiunea de 560 atm.

161. Într-un cilindru cufundat cu gura în jos într-un cristalizor cu apă se colectează 80 cm^3 O_2. Cunoscînd că presiunea atmosferică este de 760 mm Hg, iar temperatura de 25°C şi că nivelul apei din cilindru se află cu 80 mm deasupra nivelului din vasul larg, să se determine masa oxigenului colectat. Presiunea vaporilor de apă saturaţi la temperatura de 25°C este de 23,742 mm Hg [32].

R: 0,1 g O_2.

162. 1 000 kg/h amestec de compoziţie 50% C_2H_5OH, 40% H_2O şi 10% CH_3OH se rectifică într-o coloană cu umplutură. Cunoscîndu-se compoziţia distilatului: 80% C_2H_5OH, 5% H_2O, 15% CH_3OH şi compoziţia reziduului: 5% C_2H_5OH, 92,5% H_2O şi 2,5% CH_3OH se cer debitele de distilat şi reziduu produse de coloană [14].

R: $D = 600$ kg/h; $W = 400$ kg/h

163. O soluţie 50% azotat de amoniu se concentrează prin evaporare pînă la concentraţia de 97%. Debitul soluţiei diluate fiind 1 000 kg/h, să se calculeze debitul apei eliminate sub formă de vapori şi debitul soluţiei concentrate [14].

R: $W = 484{,}54$ kg H_2O/h; $P = 515{,}46$ kg sol. conc./h

164. Un amestec de 40% benzen şi 60% toluen, cu un debit $F = 50\ 000$ kg/h este supus separării într-o coloană de rectificare continuă. Distilatul D, obţinut în urma condensării vaporilor rezultaţi din coloană într-un debit $V = 30\ 000$ kg/h, conţine 97% benzen. Reziduul W, al coloanei conţine 96% toluen. Să se determine cantitatea R, de reflux necesară separării cerute, precum şi debitele de distilat şi de reziduu ale coloanei [14].

R: $R = 10\ 645{,}16$ kg/h; $D = 19\ 354{,}84$ kg/h; $W = 30\ 645{,}16$ kg/h

165. La trecerea unui curent de 0,804 A, timp de 2 ore, prin 160 ml soluţie de $AgNO_3$ şi $Cu(NO_3)_2$ s-au depus la catod 3,44 g amestec format din cele două metale. Să se determine concentraţia molară a celor două săruri cunoscînd că electroliza a avut loc cu epuizarea totală a ambilor azotaţi.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa locală, Bucureşti, 1985)

R: $C_{AgNO_3} = C_{Cu(NO_3)_2} = 0{,}125$ *m*.

166. Printr-o soluţie de acid sulfuric în apă introdusă într-un electrolizor trece un curent electric continuu constant de $I = 96{,}5$ mA: a) care este natura chimică a gazelor formate la anod şi la catod în electrolizor la trecerea curentului electric; b) soluţia din electrolizor se înlocuieşte cu o soluţie de hidroxid de sodiu în apă. Să se indice natura chimică a gazelor la anod şi la catod în acest caz; c) să se explice dacă prezenţa acidului sulfuric şi a hidroxidului de sodiu este sau nu este necesară în electrolizor pentru apariţia gazelor la electrozi; d) se consideră următoarele substanţe: clorura de sodiu, sulfat de sodiu, hidroxid de potasiu, sulfat de potasiu, acid clorhidric, carbonat de sodiu, carbonat de calciu, zahăr, sulfat de cupru, sulfat de nichel; să se indice substanţele care dizolvate în apă în electrolizor au ca efect degajarea unor gaze identice ca în cazul soluţiei de acid sulfuric; e) să se calculeze numărul de molecule de gaz degajate în timp de o secundă la anod şi la catod în cazul electrolizorului cu acid sulfuric. Să se stabilească efectul măririi concentraţiei de acid sulfuric; f) să se construiască diagrama volumelor de gaze degajate la anod şi catod, măsurate

la 27°C și 760 mm Hg, în funcție de timp, considerînd că electroliza durează 10 min; g) să se indice efectul înlocuirii electrozilor în formă de placă cu electrozi în formă de bară asupra diagramei cerute la f); h) cantitatea de gaz obținută la catod (la f) în timp de 10 min se păstrează în volumul măsurat la 27°C și 760 mm Hg, iar prin mărirea temperaturii la 3 500°C presiunea măsurată este 51 atm, să se interpreteze rezultatul experienței; i) un balon fără masă importantă, de material plastic, se umple cu gazul obținut la anod în electrolizorul cu acid sulfuric, să se arate dacă balonul se ridică în aer sau cade pe pămînt și să se calculeze concentrația minimă de gaz de la catod, care adăugată în balon alături de gazul de la anod asigură ridicarea balonului în aer; j) considerînd că soluția inițială are o concentrație de 9,8 g H_2SO_4 la 1 000 g apă să se calculeze volumul soluției $n/2$ NaOH care neutralizează 10 g soluție inițială din electrolizor.

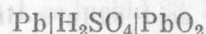
(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1978)

R: e) $3,0115 \cdot 10^{17}$ molecule H_2; $1,5058 \cdot 10^{17}$ molecule O_2; h) disocierea termică favorizează creșterea presiunii; j) 3,9592 cm^3 sol. NaOH.

167. Un curent de 0,5 A traversează timp de 10 min un voltametru cu apă acidulată. Să se calculeze volumul amestecului detonant care rezultă știind că temperatura acestuia este de 27°C, presiunea atmosferică de 763,4 mm Hg, iar tensiunea maximă a vaporilor de apă, la temperatura dată, de 1,74 cm Hg [32].

R: $V = 58,4$ cm^3.

168. 100 g oleum ce conține 20% SO_3 se diluează la concentrația 38%. Acidul diluat se introduce într-o pilă de formula:



$$Pb|H_2SO_4|PbO_2$$

Se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice de la electrozii pilei; b) să se calculeze masa de apă necesară diluării masei de oleum; c) să se calculeze cantitatea de electricitate debitată de pilă dacă concentrația acidului s-a redus la 20% H_2SO_4.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1985)

R: b) 175 g H_2O; c) 57 247 C.

169. Pila electrică: $Pb|H_2SO_4$ (aq) 38% $|PbO_2$, debitează o cantitate de electricitate de 13,4 Ah. Se cere: a) să se scrie ecuațiile chimice care au loc la electrozi; b) să se calculeze cu cît a scăzut masa anodului; c) să se determine efectul termic care însoțește procesul. Se dau: $H_f^\circ(H_2SO_4) = -820$ kJ/mol; $H_f^\circ(H_2O\ (l)) = -285,5$ kJ/mol; $H_f^\circ(PbO_2) = -276$ kJ/mol; $H_f^\circ(PbSO_4) = -920$ kJ/mol.

(Concursul Național de Chimie, etapa locală, București 1985)

R: b) 51,7 g Pb; c) 123,75 kJ.

170. O hidrocarbură saturată reacționează cu bromul conducînd la un compus cu densitatea față de aer 5,207. Să se determine formula moleculară și izomerii posibili al hidrocarburii.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1979).

R: C_5H_{12}, 3 izomeri.

171. O hidrocarbură A reacționează cu clor și conduce la un cicloalcan clorurat B. Știind că hidrocarbura A face parte din seria C_nH_{2n-6} și $M_A = 78$, se cere: a) ce cantitate de hidrocarbură A este necesară preparării a 1 t produs B cu $\eta = 87\%$; b) volumul de clor consumat efectiv în reacție la 27°C și presiunea 0,8 atm (870 mm Hg); c) dacă restul de 13% produs A se clorurează substitutiv dînd mono și diclorderivat în raportul de greutate de 4 : 1, să se determine greutățile acestor produse clorurate.

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești, 1977).

R: 308 kg hidrocarbură A; 232 m^3 Cl_2; 44,3 kg monoclorderivat; 17,65 kg diclorderivat.

172. La clorurarea benzenului rezultă un amestec de mono și diclor benzen. Dacă procentul de clor din amestec este de 45%, care va fi compoziția procentuală a amestecului?

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești, 1977).

R: 53,33% C_6H_5Cl; 40,67% $C_6H_4Cl_2$; 19,7% $C_6H_4Cl_2$; 80,3% C_6H_5Cl.

173. Să se determine cantitățile de materii prime — benzen și propenă, necesare obținerii monoizopropilbenzenului prin alchilare și să se întocmească bilanțul de materiale. În prima fază de alchilare se formează 40% alchilbenzen din greutatea benzenului folosit; amestecul obținut conține 22% monoizopropilbenzen, 10% diizopropilbenzen și 8% triizopropilbenzen. În a doua fază a procesului are loc dezalchilarea polialchilbenzenilor. Se vor neglija pierderile de reactanți [14].

R: 350 kg propenă; 1 966,1 kg C_6H_6 (tabelele 5.8 și 5.9).

Tabelul 5.8. **Bilanț de materiale pentru faza de alchidare**

Nr. crt.	Denumirea materialului	U/M	Materiale intrate	Materiale ieșite
1	Benzen	kg	1 966,10	1 529,66
2	Propenă	kg	350,00	—
3	Monoizopropil benzen	kg	—	433,79
4	Diizopropil benzen	kg	—	196,15
5	Triizopropil benzen	kg	—	156,50
	Total	kg	2 316,10	2 316,1

Tabelul 5.9. **Bilanț de materiale pentru faza de dezalchilare**

Nr. crt.	Denumirea materialului	U/M	Materiale intrate	Materiale ieșite
1	Monoizopropil benzen	kg	433,79	1 000
2	Diizopropil benzen	kg	196,15	–
3	Triizopropil benzen	kg	156,50	–
4	Benzen	kg	1 529,66	1 316,10
	Total	kg	2 316,10	2 316,10

174. O hidrocarbură A, cu formula moleculară C_9H_{10}, decolorează soluția de Br_2 în CCl_4. Hidrogenarea catalitică la presiunea normală conduce la compusul B cu formula moleculară C_9H_{12}. Hidrogenarea compusului A în condiții energice conduce la compusul C cu formula moleculară C_9H_{16}. Prin oxidarea substanței A în fază de vapori cu oxigen pe un catalizator de V_2O_5 la 250°C conduce la compusul D cu formula moleculară $C_8H_4O_3$. Se cere: a) să se atribuie formulele de structură pentru compușii A, B, C și D; b) ce izomer al substanței A se oxidează cu $KMnO_4$ în mediu acid la acid tereftalic.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1985)

R: a) A: o-metilvinilbenzen; B: o-etilmetilbenzen; C: 1-etil-2 metil-ciclohexan; D: anhidridă ftalică; b) izomerul para.

175. După oxidarea SO_2 la SO_3 (în prezența V_2O_5) gazele obținute care conțin în procente de volum 7% SO_3 sînt absorbite în H_2SO_4 de concentrație 98% în procente de masă. După ce are loc absorbția, gazele rezultate conțin în procente de volum numai 2% SO_3. Se cere: a) randamentul operației de absorbție; b) știind că SO_3 dintr-un volum de 100 m^3 amestec gazos este absorbit de 100 kg soluție 98% H_2SO_4, cu randamentul de mai sus, să se determine concentrația în procente de masă a SO_3 liber din acid sulfuric, după absorbție.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1979)

R: a) $\eta_{abs}=72,886\%$; b) $\%\ SO_{3\ liber}=7,894\%$.

176. La fabricarea clorbenzenului se obține un amestec de reacție care după îndepărtarea catalizatorului și a acidului clorhidric conține în procente de masă: 30% benzen; 60% clorbenzen și 10% orto și para diclorbenzen. Considerînd că toată cantitatea de clor a reacționat să se calculeze: a) raportul molar clor/benzen nereacționat; b) conversia utilă și randamentul; c) procentul molar al excesului de benzen introdus în reacție, față de cantitatea teoretic necesară.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1980)

R: a) $Cl_2/C_6H_6=1,737$; b) $C_u=54,038\%$; $\eta=88,686\%$; c) 64,083%.

177. Într-o autoclavă cu volumul de 1 l este hidrogenată, în prezență de nichel, o monocetonă saturată liniară, la o temperatură de 400 K. Știind că masa cetonei introdusă în autoclavă este de 36,8 g și că hidrogenarea se efectuează pînă cînd presiunea din autoclavă rămîne constantă, înregistrîndu-se o scădere totală de presiune de $7\cdot10^5\ N/m^2$, să se indice formulele de structură ale izomerilor cetonei, care a fost supusă hidrogenării. Volumul ocupat de cetonă și catalizator este de 50 ml ($R=8,31$ J/mol·K).

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1978)

R: $C_{12}H_{24}O$.

178. Într-un vas închis se găsesc 0,1 moli dintr-un *n*-alcan lichid și o cantitate de oxigen stoichiometric necesară arderii complete a acestuia. Știind că raportul dintre presiunea din vas înainte de ardere și presiunea din vas după arderea alcanului are valoarea 1,55, că presiunile sînt măsurate la aceeași temperatură de 27°C și că se poate neglija solubilitatea gazelor în apă, să se stabilească formula brută și moleculară a *n*-alcanului, precum și presiunea inițială din vas, al cărui volum este de 3,1 dm^3.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1977)

R: C_5H_{11}, $C_{10}H_{22}$; $p_i=12,3$ atm.

179. Într-o instalație de alchilare catalitică a benzenului cu etenă, în vederea obținerii etilbenzenului, se lucrează cu un raport molar benzen: etenă de 2/1. Amestecul lichid rezultat din reacție are următoarea compoziție în procente de masă: 53,8% benzen; 35,1% etilbenzen și 11,1 dietilbenzen. Se cere: a) să se calculeze conversia utilă, conversia totală și randamentul de transformare a benzenului; b) să se calculeze conversia utilă, conversia totală și randamentul de transformare a etenei.

(Concursul Național de Chimie etapa județeană, 1979)

R: a) $C_u=30\%$; $C_t=37,5\%$; $\eta=80\%$; b) $C_u=60\%$; $C_t=90\%$; $\eta=66,667\%$.

180. O alchenă A este supusă următoarelor transformări: I. Prin oxidarea cu soluție apoasă de $KMnO_4$ se transformă într-un compus B lichid cu formula moleculară $C_nH_{2n+2}O_x$ și raportul maselor $C:O=3:4$. II. Prin tratarea cu reactanți anorganici, alchena respectivă

trece în butan sau metan. Se cere: a) să se identifice alchena A știind că pentru arderea completă a 5,6 l vapori de B se consumă 70 l aer (volumele sînt măsurate în condiții normale); b) să se calculeze concentrația procentuală a 79 g soluție de $KMnO_4$ necesară oxidării a 8,4 g alchenă A; c) să se scrie ecuațiile reacțiilor de la punctul II.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1980)

R: a) $A=C_2H_4$; b) 40%.

181. Se oxidează 1 000 kg ortoxilen rezultînd 1 000 kg anhidridă ftalică. Se cere: a) randamentul reacției; b) volumul de aer, măsurat în condiții normale (cu 20% în volume O_2) teoretic necesar oxidării; c) masa de apă (exprimată în kg) rezultată în urma oxidării.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1982)

R: a) 71,6%; b) 3 169,5 m^3 aer; c) 339,6 kg apă.

182. Prin clorurarea fotochimică a toluenului se obține o masă de reacție care după îndepărtarea acidului clorhidric conține în procente de masă 64,4% clorură de benziliden; 12,65% clorură de benzil; 19,5% feniltriclormetan și 3,4% toluen. Considerînd că întreaga cantitate de clor introdusă în proces a reacționat, se cere: a) raportul molar toluen/clor la începutul reacției; b) procentul molar de toluen nereacționat; c) conversia utilă, conversia totală și randamentul; d) volumele de clor (măsurat în condiții normale) și respectiv de toluen (ρ=0,86 g/cm^3) necesare fabricării a 322 kg clorură de benziliden.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1984)

R: a) $C_6H_5CH_3/Cl_2=1/1,237$, b) 38,144%; c) C_u=41,237%; C_t=61,856%; η=66,667%; d) 134,4 l Cl_2; 518,837 cm^3 $C_6H_5CH_3$.

183. Prin reacția unei hidrocarburi necunoscute cu bromul rezultă o singură substanță organică ce are densitatea vaporilor în raport cu aerul egală cu 5,145. Să se determine formula structurală a hidrocarburii necunoscute.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1985)

R: metilciclobutan.

184. Folosind ca materie primă apa și aerul să se indice metoda industrială de obținere a unui oxid de azot care conține 30,43% azot și are masa moleculară 46. Un amestec de 84 l azot și oxidul de mai sus se introduce în 400 g soluție hidroxid de sodiu (soluția și oxidul se consumă integral). Soluția rezultată se evaporă, iar reziduul se calcinează degajîndu-se 16,8 l oxigen măsurat în condiții normale. Se cere: a) concentrația molară a soluției de hidroxid de sodiu; b) densitatea amestecului gazos inițial; c) analiza proceselor ce au avut loc (metoda redox). Se indică ρ_{sol}=1,332 g/ml.

(Proba de selecție pentru Olimpiada Internațională de Chimie, 1979)

R: a) $m \cong 10$; b) ρ=1,893 g/l.

185. Alchena ciclică A reacționează cu bromul formînd un produs de adiție cu un conținut de 4,35% hidrogen. Se cere: a) formula moleculară a hidrocarburii A; b) scrieți alchenele izomere cu formula de mai sus, precizînd tipul de izomerie; c) alegeți dintre izomerii de mai sus, alchena care prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 formează doi acizi carboxilici diferiți.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1983)

R: a) C_5H_{10}; c) $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$.

186. Să se scrie tetrapeptidele formate la reacția alanilglicinei cu valină și serină.

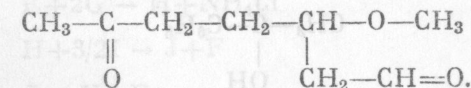
(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1986)

187. 1. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care, pornind de la metan, se poate obține substanțe cu formula [benzen]—OH.

2. Preparați din 1-butanol, 3 clor-2-butanolul și scrieți stereoizomerii compusului obținut.

(Tabăra Națională de Chimie, Suceava 1985)

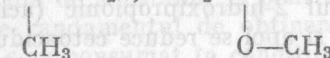
188. Ozonida unui copolimer formează prin descompunere cu apa, la cald, următorul compus carbonilic:



Din ce monomeri a provenit copolimerul?

(Tabăra Națională de Chimie, Suceava 1985).

R: $CH_2=CH-C=CH_2$ și $CH_2=CH$



189. O substanță organică A conține 69,8% C și 11,6% H și are masa moleculară egală cu 86. Prin tratarea substanței A cu iodură de metilmagneziu se formează un compus B, care supus hidrolizei conduce la un alcool C. Acesta, prin deshidratare, dă naștere compusului D, din care prin oxidare se obțin două substanțe, dintre care una este acetona. Se cere: a) formula moleculară și de structură a compusului A; b) ecuațiile reacțiilor prin care se obțin compușii B, C, D; c) ce cantitate de sub-

stanță A este necesară pentru obținerea unui kg de alcool C, considerînd că reacțiile decurg cu randament de 100%.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1980)

R: a) $C_5H_{10}O$; $CH_3—C(=O)—CH_2—CH_2—CH_3$; c) 843,1 g A.

190. Folosind ca materie primă, propena, preparați:

a) 1-clorpropena

b) 1, 4-dihidroxiantrachinonă.

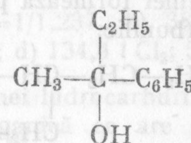
(Tabăra Națională de Chimie, Suceava 1985).

191. O cantitate de 117 *g* substanță A, se tratează cu amestec sulfonitric obținîndu-se substanța B, care supusă reducerii cu fier și acid clorhidric conduce la substanța C (C_6H_7N). Se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc și să se indice denumirile produșilor: A, B. C; b) să se calculeze cantitățile de substanțe B și C, rezultate din reacție în moli, considerînd că reacțiile menționate decurg cu un randament de 80%.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1980)

R: a) A: benzen; B: nitrobenzen; C: anilina; b) 1,2 moli nitrobenzen; 0,96 moli anilină.

192. Indicați toate posibilitățile pentru sinteza alcoolului:



pornind de la o cetonă și un compus organomagnezian.

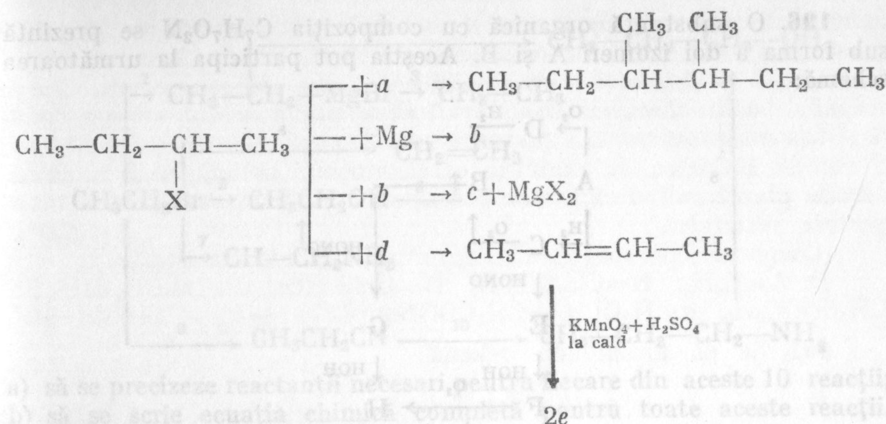
(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1982).

193. Se oxidează acidul 2-hidroxipropionic (acid lactic) levogir la cetoacidul corespunzător și apoi se reduce cetoacidul din nou la acid 2-hidroxipropionic. Să se arate dacă se obține acid lactic dextrogir, levogir sau racemic. Justificați răspunsul dat.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1982)

R: racemic.

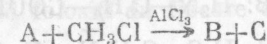
194. Să se determine ce substanțe chimice corespund literelor *a*, *b*, . . . , *e* și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare transformărilor cuprinse în schema de mai jos:

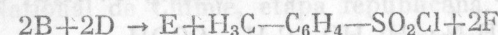


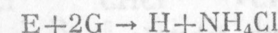
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1974).

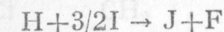
R: a=Na; $b=CH_3—CH_2—CH(CH_3)—MgX$; $c=CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$; d=NaOH; $e=CH_3COOH$.

195. Fie următorul șir de reacții:









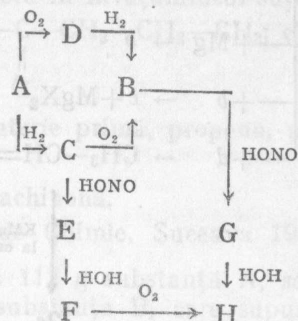


1) să se identifice A—K; 2) care este denumirea și importanța substanței K; 3) ce compoziție procentuală are substanța J; 4) știind că s-au folosit 40 moli de substanță E pentru a se obține 5,49 kg substanță K, care este randamentul de obținere a substanței K; 5) cîți m^3 de substanță G s-au consumat în condițiile de la pct. 4.

(Concursul Național de Chimie, etapa locală — jud. Teleorman, 1978).

R: 1) A: C_6H_6; B: $C_6H_5CH_3$; C: HCl; D: $HOSO_2Cl$; E: $CH_3C_6H_4SO_2Cl$; F: H_2O; G: NH_3; H: $CH_3C_6H_4SO_2NH_2$; I: O_2; J: $HOOCC_6H_4SO_2NH_2$; K: sulfimidă benzoică; 2) zaharina — sarea de sodiu se comercializează pentru gustul dulce; 3) 41,791% C; 31,841% O; 6,965% N; 15,92% S; 3,483% H; 4) 75%; 5) 0,896 m^3.

196. O substanță organică cu compoziția $C_7H_7O_2N$ se prezintă sub forma a doi izomeri A și B. Aceștia pot participa la următoarea schemă:

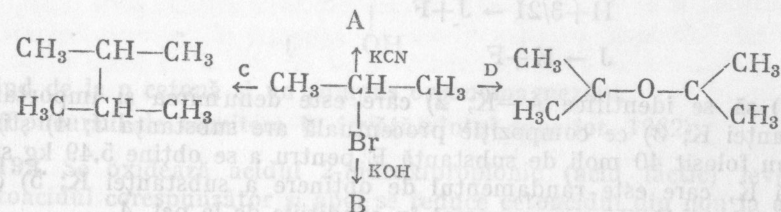


Știind că substanța notată cu H este acidul salicilic, se cere: a) să se precizeze structura compușilor: A, B, C, D, E, F, G, H; b) să se completeze corespunzător schema de transformare a compusului C în compusul B; c) să se precizeze natura izomeriei dintre A și B; d) să se arate ce alte tipuri de izomerie se mai pot întîlni la compușii din această schemă.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1977)

R: A: $C_6H_4NO_2CH_3$; B: $H_2N—C_6H_4—COOH$; C: $H_2N—C_6H_4—CH_3$; D: $O_2N—C_6H_4—COOH$; E: $H_3C—C_6H_4N_2$; F: $H_3C—C_6H_4—OH$; G: $HOOC—C_6H_4\overset{+}{N}_2$; H: $HO—C_6H_4—COOH$.

197. Se propune următoarea schemă:

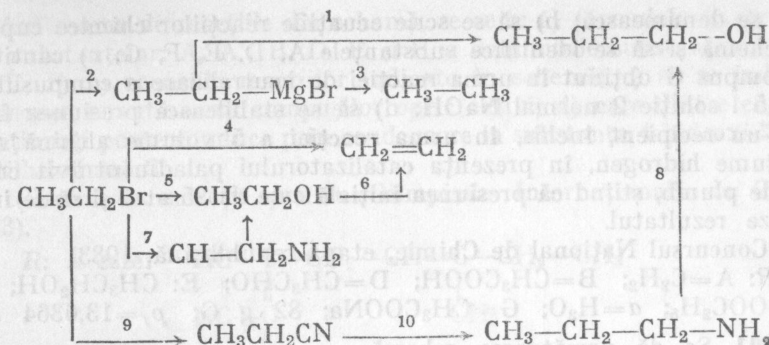


Se cere: structura compușilor A și B; natura reactanților C și D; tipul reacțiilor din schemă; mecanismul reacției de formare a compusului B; care dintre compușii A sau B poate reacționa cu reactanții C sau D.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1978).

R: A: $(CH_3)_2CHCN$; B: $(CH_3)_2CHOH$; C: Na; B react. cu C.

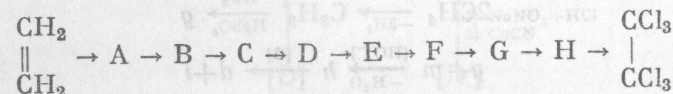
198. Se consideră următoarea schemă de reacție:



a) să se precizeze reactanții necesari pentru fiecare din aceste 10 reacții;
b) să se scrie ecuația chimică completă pentru toate aceste reacții.

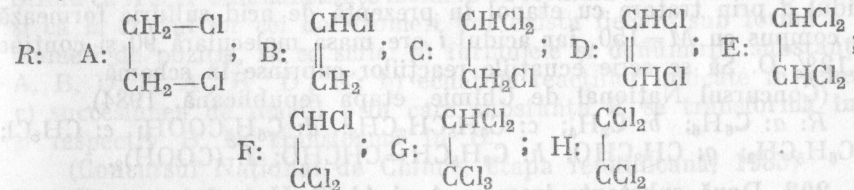
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1979)

199. Se consideră următoarea succesiune de reacții:

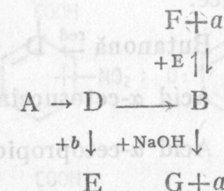


Știind că aceste reacții sînt adiții de clor și eliminări de acid clorhidric să se precizeze reactanții folosiți în fiecare etapă și structura compușilor A—H.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1979)



200. Se dă schema:



în care: B este un acid carboxilic saturat a cărui sare de argint conține 64,67% Ag, A este o alchină, iar D un compus care prin reducere formează compusul E. Se cere: a) să se stabilească formula acidului B

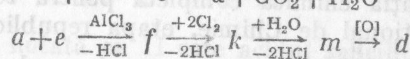
și să se denumească; b) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice cuprinse în schemă și să se identifice substanțele A, D, E, F, G; c) cantitatea de compus G obținut în urma reacției de neutralizare a compusului B cu 0,5 l soluție 2 normal NaOH; d) să se stabilească presiunea finală dintr-un recipient închis, în urma reacției a 5 volume alchină A cu 6 volume hidrogen, în prezența catalizatorului paladiu otrăvit cu săruri de plumb, știind că presiunea inițială este de 25 atm și să se interpreteze rezultatul.

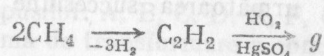
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1983)

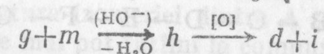
R: A=C_2H_2; B=CH_3COOH; D=CH_3CHO; E: CH_3CH_2OH; F: $CH_3COOC_2H_5$; *a*=H_2O; G=CH_3COONa; 82 g G; p_f=13,6364 atm.

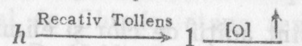
201. Se dă următoarea schemă:











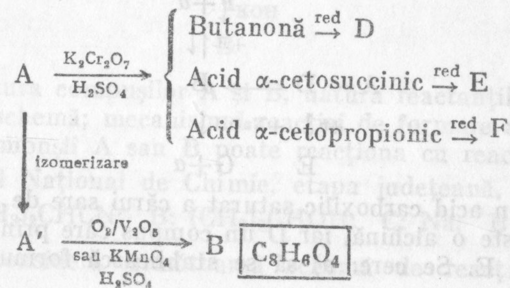


Să se identifice substanțele din schemă știind că *d* și *i* sînt doi acizi, acidul *d* prin tratare cu etanol în prezență de acid sulfuric formează un compus cu *M*=150, iar acidul *i* are masa moleculară 90 și conține 71,12% O. Să se scrie ecuațiile reacțiilor cuprinse în schemă.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1984).

R: *a*: C_6H_6; *b*: C_2H_4; *c*: $C_6H_5CH_2CH_3$; *d*: C_6H_5COOH; *e*: CH_3Cl; *f*: $C_6H_5CH_3$; *g*: CH_3CHO; *h*: $C_6H_5CH{=}CHCHO$; *i*: $(COOH)_2$.

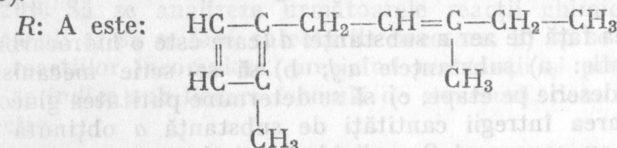
202. Două substanțe izomere A și A′ ($C_{11}H_{16}$) sînt supuse următoarelor transformări chimice:



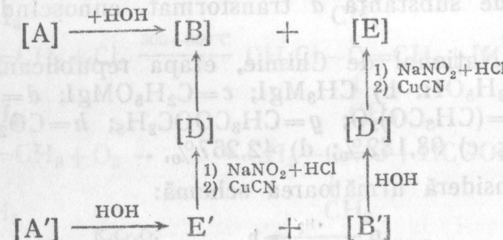
Ținînd seama de reacțiile din schemă, se cere: a) formulele de structură ale substanțelor: A, A′, B, D, E și F și denumirile substanțelor A′, B, D, E, F; b) ecuațiile reacțiilor indicate în schemă; c) să se indice de asemenea enantiomerii compușilor optic activi; d) care dintre compușii menționați poate conduce prin condensare la substanța 4-hidroxi-3, 4-dimetilhexanonă-2.

(Proba de selecție pentru Olimpiada Internațională de Chimie, 1983).

R: A este:



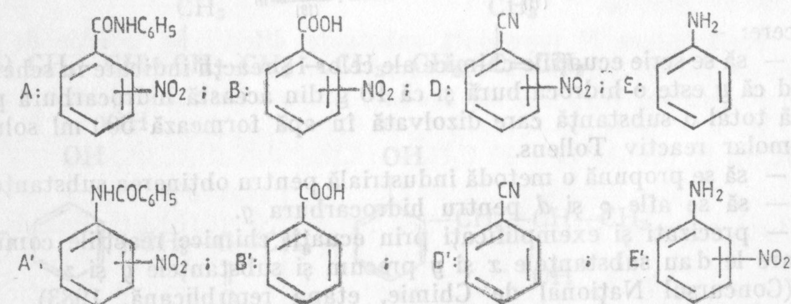
203. Se dă următoarea schemă:



Știind că A și A′ sînt substanțe izomere cu formula moleculară $C_{13}H_{10}N_2O_3$ și că la rîndul lor cei doi izomeri pot exista fiecare sub forma a trei izomeri de poziție, să se scrie: a) formulele și denumirile substanțelor A, B, D, E, A′, B′, D′, E′; b) ecuațiile reacțiilor indicate în schemă; c) succesiunea de reacții prin care substanța E se transformă în E′ și respectiv B′ se transformă în B.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1983)

R:



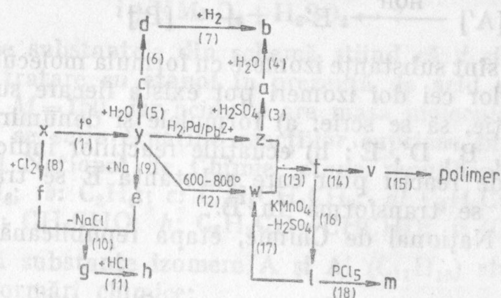
204. 1) $a+b=c+d$; 2) $c+HOH=a+MgIOH$; 3) $2e \rightarrow f+H_2O$; 4) $f+a=g+e$; 5) $f+2a=2g+H_2O$; 6) $a+[O]=i+H_2O$; 7) $2e+Ca(OH)_2=j+H_2O$; 8) $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{fermentaţie}} 2a+2h$; 9) $a+e \rightleftarrows g+H_2O$; 10) $i+CH_3—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—CH_3 \rightarrow$ produşi.

Ştiind că densitatea faţă de aer a substanţei *d* (care este o hidrocarbură) este 0,55: să se afle: a) substanţele *a-j*; b) să se scrie mecanismul reacţiei 10 şi să se descrie pe etape; c) să se determine puritatea glucozei, dacă pentru oxidarea întregii cantităţi de substanţă *a* obţinută din 0,55 kg glucoză s-au consumat 2 moli bicromat de potasiu; d) ştiind că în reacţia 9 intră 6 moli substanţă *a* şi 3 moli substanţă *e*, să se calculeze procentul de substanţă *a* transformat, cunoscînd constanta de echilibru $K_e=4$.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1983).

R: a) $a=C_2H_5OH$; b) CH_3MgI; $c=C_2H_5OMgI$; $d=CH_4$; $e=CH_3COOH$; $f=(CH_3CO)_2O$; $g=CH_3COOC_2H_5$; $h=CO_2$; $i=CH_3CHO$; $j=(CH_3COO)_2Ca$; c) 98,182%; d) 42,267%.

205. Se consideră următoarea schemă:



Se cere:

— să se scrie ecuaţiile chimice ale celor 18 reacţii indicate în schemă, ştiind că *y* este o hidrocarbură şi că 10 g din această hidrocarbură precipită total o substanţă care dizolvată în apă formează 500 ml soluţie 0,5 molar reactiv Tollens.

— să se propună o metodă industrială pentru obţinerea substanţei *t*.

— să se afle ρ şi *d* pentru hidrocarbura *g*.

— precizaţi şi exemplificaţi prin ecuaţii chimice reacţiile comune pe care le dau substanţele *x* şi *y* precum şi substanţele *y* şi *z*.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1983).

R: a: $CH_3—CH_2OSO_3H$; b: CH_3CH_2OH; c: $CH_2=CH—OH$; d: CH_3CHO; e: $NaC \equiv CH$; f: CH_3Cl; g: $CH_3—C \equiv CH$; h: $CH_3—\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}=CH_2$ l: C_6H_5COOH; m: C_6H_5COCl; t: $C_6H_5CH_2—CH_3$; v: $C_6H_5CH=CH_2$; x: CH_4; y: C_2H_2; z: C_2H_4; w: C_6H_6.

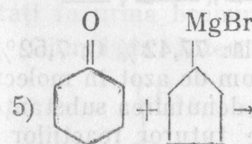
206. Să se analizeze următoarele reacţii chimice şi acolo unde este cazul: a) să se facă corecturile necesare; b) să se completeze schemele reacţiilor incomplete, precizînd reactanţii şi produşii de reacţie; c) să se indice sub fiecare formulă de structură, denumirea compusului respectiv.

1) $CH_3—\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2+HOSO_3H \rightarrow CH_3—\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}—CH_2—OSO_3H$

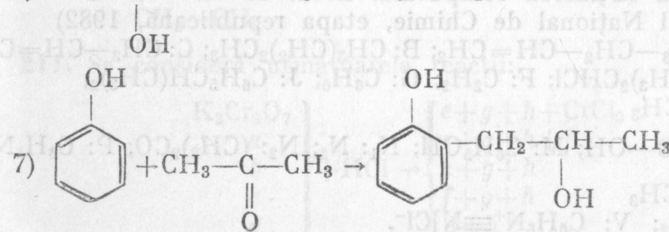
2) $CH_3—\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2+Cl_2 \xrightarrow{300-600°C} CH_2Cl—\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2+HCl$

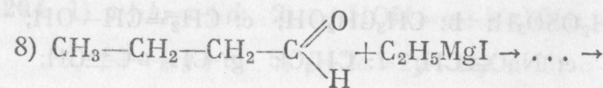
3) $CH_3—\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2+O_3 \rightarrow \ldots \rightarrow CH_3—\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=O+HCOOH$

4) $CH_3—\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3—\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=O+HCHO$

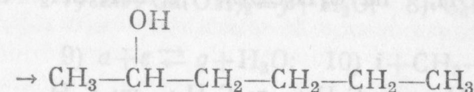
5) 

6) $CH_3—\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}—CH—CH_3 \rightarrow CH_3—CH_2—\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH_2$

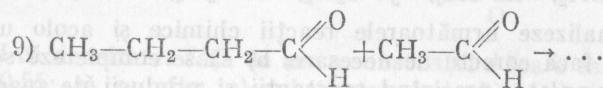
7) 



8) $CH_3—CH_2—CH_2—CH{=}O + C_2H_5MgI \rightarrow \ldots \rightarrow$



$\rightarrow CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$



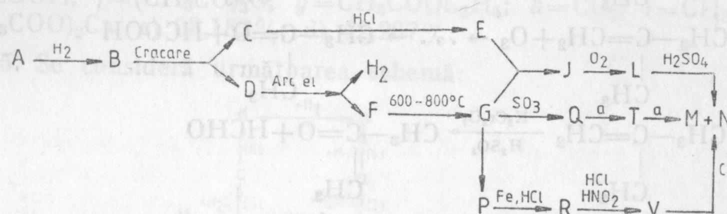
9) $CH_3—CH_2—CH_2—CH{=}O + CH_3—CH{=}O \rightarrow \ldots$

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1982)

207. Să se indice formulele de structură și denumirile aminelor care corespund formulei moleculare $C_4H_{11}N$ și să se precizeze care dintre acestea pot reacționa cu clorura de benzoil și care prezintă enantiomeri.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1983).

208. Se dă următoarea schemă:



Știind că substanța R are compoziția procentuală: 77,42% C; 7,52% H și 15,05% N și că nu conține decît un singur atom de azot în moleculă, se cere: a) să se indice formulele de structură și denumirea substanțelor notate cu literele A-V; b) să se scrie ecuațiile tuturor reacțiilor cuprinse în schemă.

Notă: litera N reprezintă substanțe diferite în funcție de calea urmată pentru obținerea compusului notat cu M.

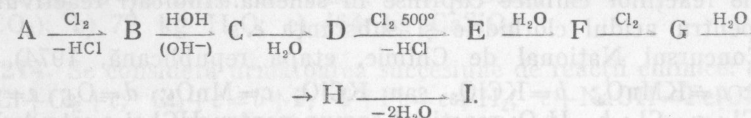
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1982)

R: A: $CH_3—CH_2—CH{=}CH_2$; B: $CH_3(CH_2)_2CH_3$; C: $CH_3—CH{=}CH_2$; D: CH_4; E: $(CH_3)_2CHCl$; F: C_2H_2; G: C_6H_6; J: $C_6H_5CH(CH_3)_2$;

L: $C_6H_5—C(CH_3)_2—O—OH$; M: C_6H_5OH; N_1: N_2; N_2: $(CH_3)_2CO$; P: $C_6H_5NO_2$;

R: $C_6H_5—NH_2$; V: $C_6H_5N^+{\equiv}N]Cl^-$.

209. Se consideră următoarea succesiune de transformări:



$A \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} B \xrightarrow[(OH^-)]{HOH} C \xrightarrow[H_2O]{} D \xrightarrow[-HCl]{Cl_2\ 500°} E \xrightarrow{H_2O} F \xrightarrow{Cl_2} G \xrightarrow{H_2O}$

$\rightarrow H \xrightarrow[-2H_2O]{} I.$

Știind că substanța E conține 47,06% C; 6,54% H și 46,40% Cl și că are un singur atom de clor în moleculă, se cere: a) să se identifice substanțele A-I și să se scrie ecuațiile reacțiilor respective; b) să se scrie formulele structurale ale izomerilor substanței F și să se motiveze de ce în condițiile date compusul D conduce numai la un anumit izomer (E); c) să se indice o metodă de recunoaștere a compusului H; d) să se calculeze cantitatea de soluție de acid azotic cu concentrația 60% necesară transformării totale a 5 moli din substanța H.

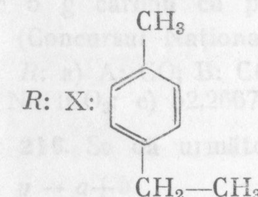
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1980)

R: a) A: $CH_3CH_2CH_3$; B: $CH_3—CH_2CH_2Cl$; C: $CH_3CH_2CH_2OH$; D: $CH_3—CH{=}CH_2$; E: $CH_2{=}CH—CH_2Cl$; F: $CH_2{=}CH—CH_2OH$; G: $CH_2Cl—CHCl—CH_2OH$; H: $CH_2OH—CHOH—CH_2OH$; I: $CH_2{=}CH—CHO$; d) 1 575 g sol. HNO_3 60%.

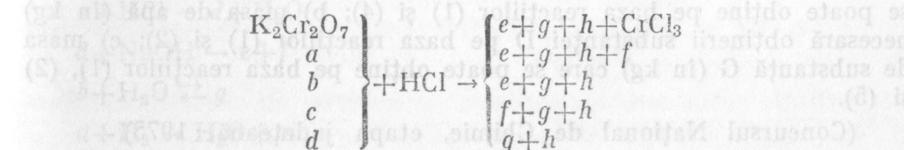
210. Un derivat al benzenului, notat X, are formula brută C_9H_{12}. Bromurarea acestuia la lumină conduce la formarea a doi derivați monobromurați, cu randament aproximativ egal. Bromurarea la întuneric, în prezența fierului, conduce la obținerea a doi derivați monobromurați, iar dacă reacția se continuă, se pot forma patru derivați dibromurați. Să se indice structura compusului X și a produșilor rezultați în urma bromurării sale. Să se scrie schema reacțiilor.

(Olimpiada Internațională de Chimie, Leningrad, 1979)

R: X:



211. Se consideră următoarele reacții:

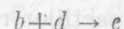


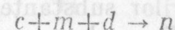
Să se identifice substanţele notate cu literele *a, b, c, d, e, f, g, h* scriind ecuaţiile reacţiilor chimice cuprinse în schemă. Indicaţi reactivul comun pentru acidul clorhidric şi substanţa *e*.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1974)

R: $a=KMnO_4$; $b=KClO_3$ sau $KClO$; $c=MnO_2$; $d=O_2$; $e=KCl$; $f=MnCl_2$; $g=Cl_2$; $h=H_2O$; reactivul comun pentru HCl şi *e* este $AgNO_3$.

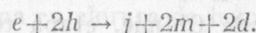
212. Se dă schema: $a \xrightarrow{900°C} b+c$


$b+d \rightarrow e$


$c+m+d \rightarrow n$


$n+f \rightarrow g+h$


$2g \xrightarrow{\text{încălzire}} i+d+c$


$e+2h \rightarrow j+2m+2d.$

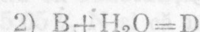
a) Ştiind că substanţele *a, b, e, f, h, i* se numesc: piatră de var, var nestins, apă de var, sare gemă, ţipirig respectiv sodă calcinată, să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice; b) să se calculeze masa substanţei *i* rezultată din 500 g piatră de var de puritate 80%, ştiind că randamentul de transformare este 75%.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1985)

R: a) $a=CaCO_3$; $b=CaO$; $c=CO_2$; $d=H_2O$; $e=Ca(OH)_2$; $m=NH_3$; $n=NH_4HCO_3$; $g=NaHCO_3$; $h=NH_4Cl$; $i=Na_2CO_3$; b) 159 g Na_2CO_3.

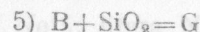
213. Să se identifice substanţele notate cu litere în următoarele ecuaţii chimice, ştiind că A este piatra de var, iar E este soda caustică:

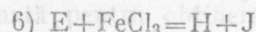

1) $A \xrightarrow{t°} B+C$


2) $B+H_2O=D$


3) $D+C=A+H_2O$


4) $C+E=F+H_2O$


5) $B+SiO_2=G$


6) $E+FeCl_3=H+J$

Considerînd că masa substanţei A este de 500 kg, iar puritatea de 80%, să se calculeze: a) masa de substanţă F (în kg şi kmoli) care se poate obţine pe baza reacţiilor (1) şi (4); b) masa de apă (în kg) necesară obţinerii substanţei D pe baza reacţiilor (1) şi (2); c) masa de substanţă G (în kg) care se poate obţine pe baza reacţiilor (1), (2) şi (5).

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1975)

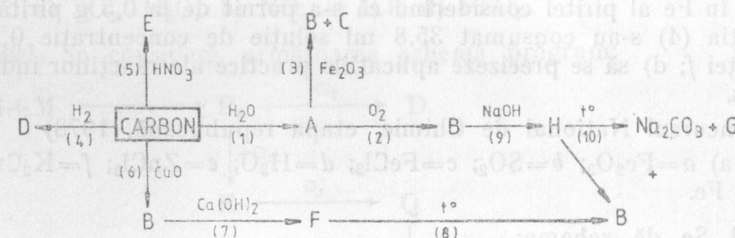
R: $A=CaCO_3$; $B=CaO$; $C=CO_2$; $D=Ca(OH)_2$; $E=NaOH$; $F=Na_2CO_3$; $G=CaSiO_3$; $H=NaCl$; $J=Fe(OH)_3$; a) 4 kmoli (424 kg Na_2CO_3); b) 72 kg H_2O; c) 464 kg $CaSiO_3$.

214. Se consideră următoarea succesiune de reacţii chimice: $a+b=KCl+Cl_2+c$; $Cl_2+c=b+d$; $b+Fe=e+H_2$; $e+NaOH=Fe(OH)_2+f$; $f+AgNO_3=g+NaNO_3$; $NaNO_3+h=Na_2SO_4+i$. Se cere: a) să se determine substanţele corespunzătoare literelor *a, b, c, ..., i* şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice; b) să se indice principalele utilizări industriale ale substanţei *f*, precum şi centrele industriale din ţară în care este prelucrată.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1979)

R: $a=KClO_3$; $b=HCl$; $c=H_2O$; $d=HClO$; $e=FeCl_2$; $f=H_2$; $g=Fe(OH)_2$; $h=H_2SO_4$; $i=HNO_3$.

215. Se consideră următoarea schemă de reacţii:

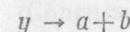


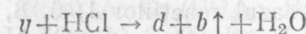
Se cere: a) identificarea compuşilor A, B, C, D, E, F, G şi H; b) ecuaţiile chimice ale reacţiilor numerotate 1 ... 10 şi condiţiile necesare de lucru; c) cantitatea de cupru rezultată în ecuaţia (6) dacă se folosesc 5 g carbon cu puritate 98%.

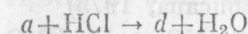
(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1980)

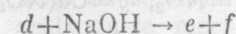
R: a) A: CO; B: CO_2; C: Fe; D: CH_4; E: NO_2; F: $CaCO_3$; G: H_2O; H: $NaHCO_3$; c) 52,2667 g Cu.

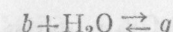
216. Se dă următoarea schemă de reacţie:


$y \rightarrow a+b$


$y+HCl \rightarrow d+b\uparrow+H_2O$


$a+HCl \rightarrow d+H_2O$


$d+NaOH \rightarrow e+f$


$b+H_2O \rightleftarrows g$


$a+H_2 \rightarrow H_2O+m$

a) să se scrie formulele substanțelor care corespund fiecărei litere din schemă. Se știe că substanța notată cu *a* se caracterizează prin raportul masic Cu/O=4/1; b) să se indice tipul fiecărei reacții.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1984)

R: a) $y=CuCO_3$; $a=CuO$; $b=CO_2$; $d=CuCl_2$; $e=Cu(OH)_2$; $f=NaCl$; $g=H_2CO_3$; $m=Cu$.

217. Se dă șirul reacțiilor de mai jos:

1) $FeS_2+O_2 \rightarrow a+b$

2) $a+HCl \rightarrow c+d$

3) $c+Zn \rightarrow FeCl_2+e$

4) $FeCl_2+HCl+f \rightarrow c+CrCl_3+KCl+d$.

a) să se determine ce substanțe chimice corespund literelor $a-f$; b) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice; c) să se calculeze conținutul procentual în Fe al piritei considerînd că s-a pornit de la 0,5 g pirită, iar în reacția (4) s-au consumat 35,8 ml soluție de concentrație 0,1*n* a substanței *f*; d) să se precizeze aplicațiile practice ale reacțiilor indicate mai sus.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1978)

R: a) $a=Fe_2O_3$; $b=SO_2$; $c=FeCl_3$; $d=H_2O$; $e=ZnCl_2$; $f=K_2Cr_2O_7$; c) 40% Fe.

218. Se dă schema:

1) $a+b \rightleftarrows NH_3$ 6) $HNO_3 \rightarrow f+R+c$

2) $NH_3+c \xrightarrow{catalitic} d+e$ 7) $HNO_3+h \rightarrow i+R$

3) $d+c \rightarrow f$ 8) $i \rightarrow KNO_2+c$

4) $f+e \rightarrow HNO_3+d$ 9) $g \rightarrow CuO+f+c$

5) $HNO_3+Cu \rightarrow g+f+R$

— să se identifice substanțele notate cu: *a, b, c, d, e, f, g, h, i* — pentru ecuațiile 2, 5, 8, 9 calculul coeficienților se va face prin metoda redox.

— să se indice condițiile de reacție în cazul reacțiilor 1, 6, 8, 9.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1975)

R: $a=H_2$; $b=N_2$; $c=O_2$; $d=NO$; $e=H_2O$; $f=NO_2$; $g=Cu(NO_3)_2$; $h=KOH$; $i=KNO_3$; $R=H_2O$.

219. Se consideră următoarea succesiune de reacții chimice: 1) $Mg \rightarrow MgO$; 2) $MgO \rightarrow MgSO_4$; 3) $MgSO_4 \rightarrow BaSO_4$.

Pentru precipitarea completă a sulfatului de bariu s-au folosit 250 *g* soluție clorură de bariu cu concentrația de 10%. Se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice (1), (2), (3); b) să se calculeze masele în grame ale reactanților din reacția (3); c) să se calculeze masele în grame și cantitățile în moli de produse rezultate în reacția (3).

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1979)

R: b) 114,423 g $MgSO_4$; 25 g $BaCl_2$; c) 28 g $BaSO_4$ (0,1202 moli $BaSO_4$); 11,418 g $BaCl_2$ (0,1202 moli $BaCl_2$).

220. Să se completeze următoarele scheme și să se stabilească coeficienții prin metoda redox:

a) $KMnO_4+H_2SO_4+K_2SO_3 \rightarrow K_2SO_4+MnSO_4+\ldots$

b) $KNO_2+KI+H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4+I_2+\ldots+H_2O$

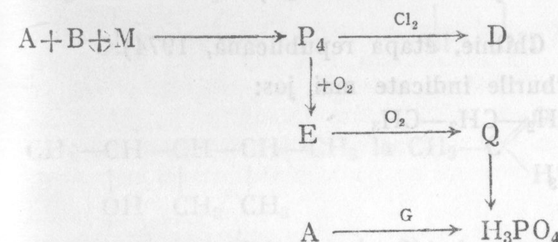
c) $K_2Cr_2O_7+H_2SO_4+\ldots \rightarrow Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+I_2+H_2O$

d) $MnSO_4+HNO_3+\ldots \rightarrow HMnO_4+Pb(NO_3)_2+PbSO_4+H_2O$

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1983)

R: a) SO_2, H_2O; b) NO; c) KI; d) PbO_2.

221. Se consideră următoarea schemă program:



Știind că substanța A conține în molecula ei 38,71% Ca; 20% P și 41,29% O și are masa moleculară de 10 ori mai mare decît masa atomică a fosforului, să se determine: a) substanțele ce corespund literelor A, B, M, D, E, Q, G și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare; b) să se calculeze masa de H_3PO_4 rezultată prin utilizarea a 7 750 kg de substanță A de puritate 80%; c) să se calculeze masa de soluție a substanței G de concentrație 98% necesară reacției.

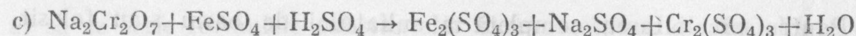
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1985)

R: a) A: $Ca_3(PO_4)_2$; B: SiO_2; M: C; D: PCl_5; E: P_4O_6; Q: P_4O_{10}; G: H_2SO_4; b) 3 920 kg H_3PO_4; c) 6 000 kg sol. H_2SO_4 98%.

222. Să se scrie ecuațiile reacțiilor a căror scheme sînt date mai jos arătîndu-se mecanismul lor:

a) $HNO_2 \rightarrow NO+HNO_3+H_2O$

b) $HCl+KMnO_4+H_2SO_4 \rightarrow Cl_2+K_2SO_4+MnSO_4+H_2O$


c) $Na_2Cr_2O_7+FeSO_4+H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3+Na_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+H_2O$

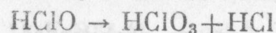

d) $I_2O_5+CO \rightarrow I_2+CO_2$

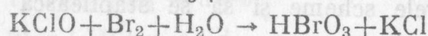

e) $KI+KNO_2+H_2SO_4 \rightarrow I_2+K_2SO_4+H_2O+NO$.

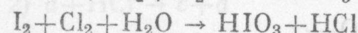
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1975)

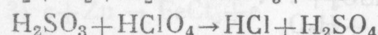
223. Se dau următoarele procese redox:

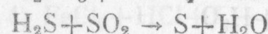

$KClO_3 \rightarrow KCl+KClO_4$

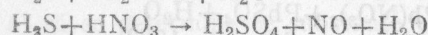

$HClO \rightarrow HClO_3+HCl$

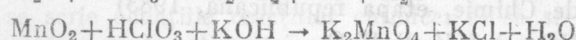

$KClO+Br_2+H_2O \rightarrow HBrO_3+KCl$


$I_2+Cl_2+H_2O \rightarrow HIO_3+HCl$


$H_2SO_3+HClO_4 \rightarrow HCl+H_2SO_4$


$H_2S+SO_2 \rightarrow S+H_2O$

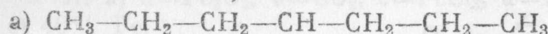

$H_2S+HNO_3 \rightarrow H_2SO_4+NO+H_2O$

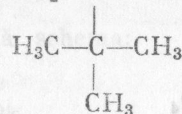

$MnO_2+HClO_3+KOH \rightarrow K_2MnO_4+KCl+H_2O$

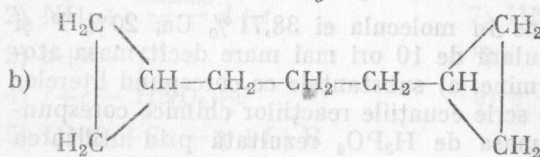
se cere: să se discute procesele redox și să se stabilească prin această metodă coeficienții, să se indice pentru fiecare reacție cine se oxidează și cine se reduce.

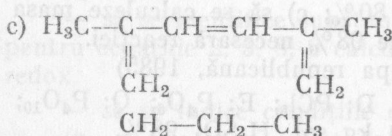
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1974)

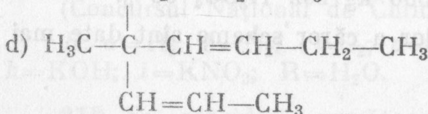
224. Denumiți hidrocarburile indicate mai jos:


a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH-CH_2-CH_2-CH_3$









(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1974)

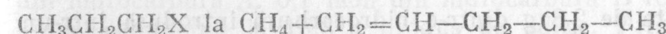
R: a) 4-terțbutilheptan sau 4(1, 1'-dimetiletil)heptan; b) 1, 3-diciclopropilpropan; c) 2, 5-dimetil-1, 3, 5-hexatrienă; d) 4-metil-4-propil-2, 5-octadienă.

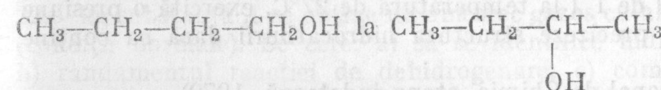
225. Scrieți formulele structurale plane ale hidrocarburilor indicate mai jos și denumiți-le sub forma lor cea mai corectă:
a) Dipropil 2, 2 butan; b) trimetil 3, 4, 4 pentan; c) dietil 2, 2 butenă 3; d) ciclopropil 3 pentenă 4.

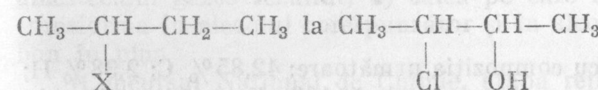
(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1974)

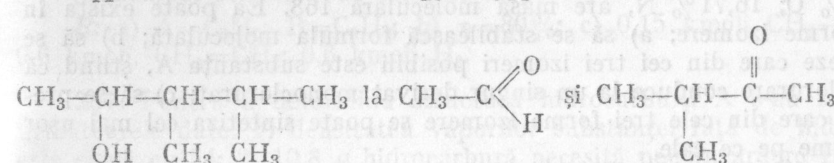
R: a) 4-etil-4-metilheptan; b) 2, 2, 3-trimetilpentan; c) 3-etil-3-metil pentenă 1; d) 3-ciclopropil-pentenă-1.

226. Indicați prin ce șir de reacții se poate trece de la:


$CH_3CH_2CH_2X$ la $CH_4+CH_2{=}CH-CH_2-CH_2-CH_3$







(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1974)

227. Indicați formulele de structură ale tuturor substanțelor izomere, cu masa moleculară $M=58$ și compoziția $C=62,07\%$; $H=10,34\%$; $O=27,59\%$.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1974)

R: C_3H_6O, 7 izomeri.

228. Să se scrie structurile și să se indice denumirea alcoolilor corespunzători formulei moleculare $C_5H_{12}O$.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1979)

229. Să se demonstreze că nu poate exista alcan, alchenă sau alchină cu aceeași masă moleculară.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1978)

230. Luînd în considerație substanța C_4H_7Cl să se precizeze: a) formulele de structură ale izomerilor posibili; b) pe baza efectelor

electronice în care din izomerii posibili clorul are cea mai mare reactivitate; c) să se scrie ecuaţiile reacţiilor de adiţie a acidului bromhidric la aceşti izomeri şi să se precizeze care dintre produşii de reacţie prezintă activitate optică.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1980)

231. O hidrocarbură care conţine în moleculă un număr dublu de atomi de hidrogen faţă de cei de carbon are densitatea faţă de clor egală cu 0,394. Cîţi litri de hidrocarbură măsuraţi la 0°C şi 0,5 at pot consuma 672 l aer prin ardere?

(Tabăra Naţională de Chimie, Ploieşti 1977)

R: 89,6 l C_2H_4.

232. O cantitate de 2,8 g dintr-o hidrocarbură introdusă într-un recipient cu volumul de 1 l la temperatura de 27°C, exercită o presiune de 2,46 atm. Să se precizeze structura hidrocarburii dacă ea conţine 85,71% C.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1979)

R: $CH_2{=}CH_2$.

233. O substanţă A cu compoziţia următoare: 42,85% C; 2,38% H; 38,06% O; 16,71% N, are masa moleculară 168. Ea poate exista în trei forme izomere; a) să se stabilească formula moleculară; b) să se precizeze care din cei trei izomeri posibili este substanţa A, ştiind că prin clorurare conduce la un singur derivat monoclorurat; c) să se precizeze care din cele trei forme izomere se poate sintetiza cel mai uşor şi anume pe ce cale.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1979)

R: $A{=}C_6H_4O_4N_2$ şi anume: (benzen cu NO_2 în poziţiile 1 şi 3: NO_2, —NO_2) (metadinitrobenzen)

234. Compusul X conţine numai azot şi hidrogen. La încălzirea puternică a 3,20 g de compus X, acesta se descompune parţial, fără să rămînă reziduu solid. Amestecul de gaze format este absorbit parţial în acid sulfuric (volumul amestecului micşorîndu-se de 0,8 ori). Gazul neabsorbit, care este un amestec de hidrogen şi azot, ocupă în condiţii normale un volum de 1,40 l şi are densitatea de 0,786 g/l. Să se determine formula substanţei X şi să se indice metode de obţinere a acesteia (facultativ).

(Olimpiada Internaţională de Chimie, 1979).

R: X este N_2H_4.

235. La încălzirea puternică a unui gram de probă solidă ce conţine carbonat de calciu, se constată că masa probei a scăzut cu 0,352 g, obţinîndu-se un reziduu solid format dintr-o singură substanţă. La tratarea probei cu o cantitate stoichiometrică necesară de acid clorhidric se obţine, după eliminarea bioxidului de carbon format, o soluţie ce conţine dizolvată o singură sare. Se cere: a) volumul de bioxid de carbon (în condiţii normale) degajat la încălzirea a 1 gram probă; b) compoziţia procentuală de masă în elemente a probei solide iniţiale.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1985)

R: a) 179,2 ml CO_2; b) 46,3% Ca; 9,6% C; 44,1% O.

236. O hidrocarbură B se obţine prin dehidrogenare catalitică din hidrocarbura A. 0,1 moli din hidrocarbura B reacţionează cu 16 g brom, conducînd la 18,8 g produs de adiţie. Prin dehidrogenarea a 22,5 kg substanţă A se obţine un amestec gazos cu un volum de 30,24 m^3 (condiţii normale). Se cere: a) să se identifice hidrocarburile A şi B; b) randamentul reacţiei de dehidrogenare; c) compoziţia în kmoli a amestecului gazos rezultat; d) calea pe care hidrocarbura B se poate transforma în alcoolul corespunzător şi în alcoolul cu un atom de carbon în plus.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1980)

R: a) $A{=}C_2H_6$; $B{=}C_2H_4$; b) $\eta{=}80\%$; c) 0,15 kmoli $CH_3{-}CH_3$; 0,6 kmoli $CH_2{=}CH_2$; 0,6 kmoli H_2.

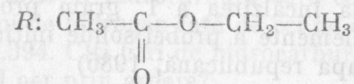
237. Pentru a determina structura hidrocarburii A s-au stabilit următoarele date: 1) densitatea vaporilor substanţei faţă de hidrogen este egală cu 54; 2) 10,8 g hidrocarbură necesită pentru ardere 123,2 l de aer (20% volume oxigen) şi pot adiţiona 640 g soluţie de brom în tetraclorură de carbon 5%; 3) prin oxidare cu $KMnO_4$ în mediu de acid sulfuric, generează doi acizi B şi C; acidul B are doi atomi de carbon M=90, iar 9 g acid este neutralizat cu 100 ml KOH 2*n*. Acidul C se separă prin cristalizare în două fracţiuni. Una din aceste fracţiuni este compusă din doi stereoizomeri optic activi şi un izomer inactiv prin compensaţie intermoleculară. Se cere: a) determinarea formulei moleculare, structurale şi denumirea substanţei A; b) formulele de structură ale acizilor B şi C; c) configuraţiile posibile (izomerii optici) ale acidului C şi ale sării sale rezultate în urma reacţiei cu hidroxid de natriu, în raport molar 1/1; d) ecuaţia reacţiei de ionizare a acidului B şi expresia constantei de aciditate.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1983)

```
R: A: CH3—CH—CH=CH; B: COOH; C: H3C—CH—COOH
          |   |           |            |
      CH3—CH—CH=CH      COOH     H3C—CH—COOH
```

238. Un acid monocarboxilic care conţine 40% carbon este transformat într-un ester care conţine cu 14,54% mai mult carbon în comparaţie cu acidul. Ştiind că alcoolul folosit pentru esterificare este aciclic, saturat, monohidroxilic, să se stabilească formula de structură a esterului.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1976)



239. O hidrocarbură din clasa alcadienelor are masa moleculară 96. Se cere: a) să se stabilească formula moleculară a acestei hidrocarburi; b) să se scrie formula structurală a izomerilor de catenă care conţin un atom de carbon cuaternar şi să se denumească fiecare; c) considerînd izomerii de poziţie posibili, să se precizeze care este valoarea maximă a sumei indicilor de poziţie; d) să se indice formula structurală şi denumirea celui mai simplu (ca structură) izomer de funcţiune; e) să se scrie formulele structurale ale unei perechi de stereoizomeri geometrici *cis-trans*, indicîndu-se şi denumirea lor; f) să se scrie formulele structurale ale unei perechi de stereoizomeri optici (enantiomeri) cu atom de carbon asimetric, indicîndu-se şi denumirea lor.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1977).

R: a) C_7H_{12}.

240. O substanţă organică cu formula $C_xH_yO_z$ şi masa moleculară 60 conţine în moleculă 60% C, iar raportul maselor O : H=2 : 1. Ştiind că substanţa se poate prezenta sub forma a trei izomeri A, B, C se cere: a) să se stabilească formula moleculară a substanţei date; b) să se atribuie izomerilor formulele de structură corespunzătoare ştiind că:

— izomerul A nu se deshidratează şi nu se oxidează la agenţi oxidanţi;

— izomerul B conduce prin oxidare la un compus D care nu se polimerizează;

— izomerul C conduce prin oxidare la un compus E care în continuare se poate trimeriza rezultînd substanţa F; c) să se scrie ecuaţiile transformărilor chimice indicate; d) să se calculeze: volumul de aer necesar arderii complete a 24 g compus A; cantitatea (în g şi moli) de substanţă D obţinută din 12 g de compus B; cantitatea (în g şi moli) de compus F obţinută din 12 g de compus C.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1982)

R: C_3H_8O; A: $H_5C_2—O—CH_3$; B: C_3H_7OH; C: $(CH_3)_2CHOH$; D: CH_3CH_2CHO; E: $(CH_3)_2CO$; F: $C_6H_3(CH_3)_3$ (mezitilenă); d) 112 l aer; 11,6 g D; 8 g F.

241. La analiza a 2,5 g substanţă organică A s-au obţinut 5,5 g CO_2 şi 3 g H_2O. În urma acţiunii sodiului asupra a 12 g din aceeaşi substanţă s-au degajat 2,24 l hidrogen. Se cere: a) să se identifice substanţa A şi să se scrie formulele de structură ale izomerilor posibili; b) ce cantitate de fenol, în moli şi kg, se poate obţine din 500 kg produs de deshidratare al substanţei A, dacă randamentul global al procesului este 84%.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1979).

R: a) A=C_3H_8O; b) 10 000 moli fenol (940 kg).

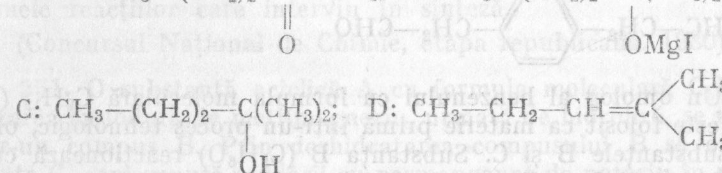
242. Un compus organic conţine 16,3% C şi 0,7% H. 0,32 g compus după tratare cu sodiu metalic şi precipitare cu $AgNO_3$ în mediu de acid azotic conduce la 0,930 g AgCl. Prin fierberea compusului organic cu NaOH rezultă două substanţe: a) sarea de sodiu a unui acid monobazic şi b) o substanţă care conţine 10% C; 0,8% H; 89,2% Cl. Substanţa organică iniţială dă reacţiile specifice aldehidei. Să se determine structura substanţei organice iniţiale şi reacţiile cu NaOH.

(Proba de selecţie pentru Olimpiada Internaţională de Chimie, 1978)

R: $CCl_3—CHO$.

243. O substanţă A, care conţine 69,8% carbon; 11,6% hidrogen şi restul oxigen, are masa moleculară 86. Prin tratare cu CH_3MgI conduce la un compus B, care prin hidroliză formează substanţa C. Prin deshidratarea intramoleculară a compusului C se obţine substanţa D, care supusă oxidării conduce la un amestec echimolecular de acid propionic şi acetonă. Să se stabilească structura compuşilor A, B, C, D.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1978)



244. Doi compuşi A şi B, admit drept formule brute $(CH)_n$ şi $(CH)_{n'}$. Un mol din substanţa A poate adiţiona 2 moli de hidrogen pentru a forma un compus cu formula brută $(CH_3)_n$; un mol din substanţa B poate adiţiona 3 moli de hidrogen pentru a forma un compus cu formula brută $(CH_2)_{n'}$. Substanţa B se poate obţine din compusul A care la rîndul său se poate obţine din metan. Se cere: a) să se identifice substanţele A şi B; b) să se scrie ecuaţiile chimice ale tuturor transfor-

mărilor ce au loc; c) să se calculeze volumul de metan (condiţii normale) necesar obţinerii a cîte 5 kmoli din compuşii A şi respectiv B.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1980).

R: A) A: C_2H_2; B: C_6H_6; c) 224 m^3 CH_4; 672 m^3 CH_4.

245. O hidrocarbură A are formula moleculară C_8H_{10}. Supusă oxidării conduce la un compus cu formula moleculară $C_8H_6O_4$; supusă clorurării în prezenţa $FeCl_3$ conduce la un compus cu formula moleculară C_8H_9Cl. Se cere: a) formulele tuturor izomerilor posibili; b) ecuaţiile chimice ale oxidării lor; c) ecuaţiile chimice ale clorurării lor; d) structura hidrocarburii A.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1978)

R: a) *o*, *m* şi *p* xilen.

246. a) Se consideră următoarele formule moleculare: C_2H_4O, C_3H_3Br; CH_5N şi C_2H_3OCl. Să se scrie, pentru fiecare formulă moleculară formula de structură a cîte unui compus, indicîndu-se şi numele său; b) compusul cu formula moleculară C_4H_8 este o hidrocarbură saturată, care este structura sa dacă prezintă un singur atom de carbon primar.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1978)

247. Un compus A cu formula moleculară $C_{10}H_{10}O_2$ prezintă următoarele proprietăţi chimice: reduce reactivul Tollens şi reactivul Fehling, reacţionează cu reactivul Schiff; prin reducere conduce la o hidrocarbură cu formula moleculară $C_{10}H_{14}$, care prin bromurare în prezenţa $FeBr_3$, formează un singur derivat monobromurat; prin oxidare cu permanganat de potasiu formează acid tereftalic. Care este structura compusului A.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1978)

R: $OHC{-}CH_2{-}C_6H_4{-}CH_2{-}CHO$

248. Un omolog al benzenului cu formula moleculară C_9H_{12} (notat cu A) este folosit ca materie primă într-un proces tehnologic, obţinîndu-se substanţele B şi C. Substanţa B (C_6H_6O) reacţionează cu o soluţie de hidroxid de sodiu, conducînd la o substanţă D, iar cu clorura de fier trivalent dă o reacţie de culoare. Substanţa C reacţionează cu hidroxilamina pentru a forma compusul E. Să se indice: a) formulele de structură ale compuşilor A, B, C, D şi E, precum şi reacţiile prin care substanţa A se transformă în substanţele B şi C, iar acestea în substanţele D şi E; b) cum se poate obţine substanţa A; c) ce cantitate de produs B se obţine pornind de la 1 000 kg de compus A de puritate 75%, dacă randamentul transformării A → B este de 90% ; d) cîţi litri de

soluţie de hidroxid de sodiu 4 molar sînt necesari pentru a transforma cantitatea de compus B rezultată (la punctul c) în compusul D.

(Concursul de admitere în învăţămîntul superior, 1975)

R: a) A — cumen; B — fenol; C — acetonă; D — fenoxid de sodiu; E — $(CH_3)_2C{=}N{-}OH$; b) propenă + benzen; c) 528,75 kg fenol; d) 1 406,25 l sol. NaOH 4 m.

249. O substanţă organică A conţine 69,8% C şi 11,6% H avînd masa moleculară egală cu 86. Prin tratarea substanţei A cu iodură de metil magneziu se formează un compus B, care supus hidrolizei conduce la alcoolul C. Acesta prin deshidratare, dă naştere compusului D, din care prin oxidare se obţin două substanţe dintre care una este acetona. Se cere: a) formula moleculară şi de structură a compusului A; b) ecuaţiile reacţiilor prin care se obţin compuşii B, C, D; c) ce cantitate de substanţă A este necesară pentru obţinerea unui kg de alcool C, considerînd că reacţiile decurg cu randament de 100%.

(Concursul de admitere în învăţămîntul superior, 1980).

R: A: $CH_3(CH_2)_2COCH_3$; c) 0,843 kg.

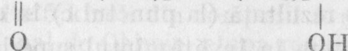
250. Se consideră următoarele substanţe: propenă, butenă-2, acid acrilic şi acid maleic. Se cere: a) să se scrie ecuaţiile reacţiilor de adiţie a acidului bromhidric la aceste substanţe şi să se indice denumirea produşilor de reacţie; b) să se scrie ecuaţiile reacţiilor de adiţie a bromului la substanţele date şi să se indice denumirea produşilor de reacţie; c) să se explice mecanismul reacţiilor de adiţie a bromului la substanţele date; d) să se indice numărul de enantiomeri ce se obţin prin adiţia acidului bromhidric şi a bromului la substanţele date şi să se precizeze care din ele sînt perechi mezomorfe; e) scrieţi succesiunea de reacţii pentru obţinerea 4-brom-2-nitro anilinei din benzen. Explicaţi mecanismele reacţiilor care intervin în sinteză.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1980)

251. O substanţă aciclică A cu formula moleculară $C_5H_{10}O$, prin tratarea cu iodură de metilmagneziu, urmată de hidroliză, se transformă într-un compus B. Prin deshidratarea compusului B se obţine substanţa C, care supusă oxidării cu permanganat de potasiu în mediu acid formează acetonă. Se cere: a) structura compuşilor A, B şi C; b) să se indice formulele de structură ale unei perechi de enantiomeri, izomeri optici ai substanţei A; c) mecanismul reacţiei dintre compusul A şi iodura de metil magneziu; d) să se formuleze o cale de sinteză pentru substanţa A.

(Proba de selecţie pentru Olimpiada Internaţională de Chimie, 1982)

R: a) A: CH_3–C–$CH(CH_3)_2$; B: $(CH_3)_2C$–$CH(CH_3)_2$;



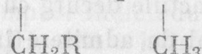
O   OH

C: $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$.

252. O substanță A poate conduce la compușii B, C, D, E pentru care se indică următoarele formule moleculare: B(C_3H_8), C(C_3H_7Cl), D(C_3H_4), E($C_3H_8O_2$): a) să se precizeze care este formula de structură a compusului A, reacțiile prin care se formează compușii B, C, D, E precum și formula de structură a acestora; b) De asemenea, să se precizeze ce rezultă prin tratarea compusului A cu un inițiator organometalic.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1975)

R: a) A=propenă; B=propan; C=clorura de izopropil; D==propina; E=1, 2-propandiol; b) CH_3–CH–CH_2–CH . . .



CH_2R CH_3

253. O substanță A cu formula moleculară C_4H_8 conduce în urma reacției cu HCl la o substanță B cu formula moleculară C_4H_9Cl. Știind că în compusul B clorul nu este legat de un atom de carbon terminal, să se indice structura substanțelor izomere care corespund formulei moleculare C_4H_8 și să se precizeze care dintre acestea a fost supusă reacției cu HCl, știind că prin oxidarea substanței A cu permanganat de potasiu se obține și acetonă.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1975).

R: A: 2-metilpropena; B: $(CH_3)_3CCl$.

254. Un compus organic cu formula moleculară $C_5H_{13}O_4N$ are patru grupări hidroxil și o grupare aminică. El se prezintă sub forma mai multor izomeri deosebiți între ei prin numărul de atomi de carbon asimetrici conținuți în moleculă; în acest sens există izomeri cu 4 atomi de carbon asimetrici, cu 3, cu 2, cu 1 și fără atomi de carbon asimetrici. Să se formuleze structura acestor izomeri.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1979).

255. Butena prezintă doi izomeri de poziție: butena-1 și butena-2. La ambii izomeri se adiționează acidul bromhidric. Să se precizeze: a) care sînt produșii de reacție; b) care din aceștia prezintă atom de carbon asimetric; c) produsul care conține carbon asimetric prezintă activitate optică sau nu? Motivați răspunsul.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1979).

256. Trei substanțe izomere A, B, C au formula moleculară C_4H_7Br. Să se precizeze structura fiecăruia ținînd seama de următoarele comportări: compușii B și C prezintă izomerie geometrică (*cis-trans*); prin tratarea cu magneziu, urmată de hidroliză se obțin alchenele corespunzătoare A′, B′ și C′. Compusul A′ este identic cu B′ și nu prezintă izomerie geometrică (*cis-trans*), în schimb alchena C′ prezintă:

— hidrogenarea celor trei alchene A′, B′ și C′ conduce la *n*-butan;

— compușii A, B și C sînt oxidați cu permanganat de potasiu în mediu slab bazic, iar produșii rezultați sînt supuși hidrolizei alcaline; din A rezultă 1, 2, 4-trihidroxibutan, din B rezultă α-hidroxibutiraldehidă și din C rezultă 1, 2, 3-trihidroxibutan;

— dacă compușii A, B și C sînt supuși întîi hidrolizei alcaline și apoi oxidării din A și C rezultă aceiași compuși ca la punctul precedent, dar din B se obține alcool butilic.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1979)

R=A: $CH_2{=}CH$–CH_2–CH_2Br; B: H_3C–CH_2–$CH{=}CHBr$; C: CH_3–$CH{=}CH$–CH_2Br.

257. Două substanțe A și B ($C_7H_7O_2N$) din clasa compușilor aromatici pot exista sub forma a trei perechi de izomeri. Să se scrie: a) formulele celor trei perechi de izomeri, știind că:

$$A \xrightarrow{\text{oxidare}} D \xrightarrow{\text{reducere}} B;$$

să se indice tipul de izomerie: b) ecuațiile reacțiilor de la punctul a) și denumirea substanțelor A, B și D.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1983).

R: A: H_3C–C_6H_4–NO_2; B: HOOC–C_6H_4–NH_2;
D: HOOC–C_6H_4–NO_2

258. Un compus aromatic A cu formula moleculară C_8H_{10}, formează prin tratarea cu amestec nitrant doi compuși B și B′, cu formula moleculară $C_8H_9O_2N$. Prin oxidarea compusului A se obține un compus C cu formula moleculară $C_7H_6O_2$. Oxidarea compușilor B și B′ efectuată în aceleași condiții ca în cazul compusului A, conduce la izomerii D și D′. Să se stabilească structura compușilor A, B, B′, C, D′, D.

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1978).

R: A: $C_6H_5CH_2CH_3$; B: o-nitroetilbenzen; B′: p-nitroetilbenzen; C: acid benzoic; D: acid o-nitrobenzoic; D′: acid p-nitrobenzoic.

259. O substanță cu formula moleculară $C_5H_{11}Cl$ se prezintă sub forma mai multor izomeri. Trei dintre aceștia A, B și C sînt încălziți cu o soluție alcoolică de hidroxid de potasiu și se constată că A rămîne neschimbat, iar B și C conduc la un compus unic D. Prin oxidarea cu permanganat de potasiu a compusului D se obține o cetonă și un acid carboxilic. Care este structura compușilor A, B, C și D.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1978).

R: A: $(CH_3)_3CCH_2Cl$; B: $(CH_3)_2CClCH_2CH_3$; C: $(CH_3)_2CH—CHClCH_3$; D: $(CH_3)_2C{=}CH—CH_3$.

260. Se consideră substanţele izomere *a*, *b*, *c* şi *d* cu derivaţi *p*-disubstituiţi posibili ai benzenului, nehidrolizabili*. Cunoscînd că 1,51 g izomer *b* (*c* sau *d*) se neutralizează cu 20 ml soluţie NaOH 0,5 molar şi că raportul dintre numărul de atomi de oxigen şi azot din moleculele acestor izomeri este 2/1, se cere: 1) stabilirea formulelor structurale ale substanţelor *a*, *b*, *c* şi *d*; 2) formulele a cinci substanţe izomere cu compuşii *a*, *b*, *c* şi *d* care sînt hidrolizabile (de asemenea izomeri *p*-disubstituiţi ai benzenului); 3) schema reacţiilor de obţinere a doi dintre compuşii *a*, *b*, *c* şi *d* în care atomul de azot este legat direct de nucleu, folosind ca materie primă metanul şi reactivii anorganici necesari; 4) să se precizeze tipul reacţiilor (după mecanismul de reacţie) utilizate în sinteza compuşilor de la pct. 3.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1984).

261. Temperatura de îngheţare a unei soluţii 0,01 *m* de clorură de bariu este cu 0,050 grd. mai joasă decît a apei pure. Să se calculeze presiunea de vapori a soluţiei la 25°C, dacă presiunea de vapori a apei pure este 23,756 mm Hg. Constanta crioscopică a apei este 1,84 gr kg mol^{-1} [21].

R: $P = 23{,}7445$ mm Hg.

262. Forţa electromotoare a elementului galvanic

$$(-)\ Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid HCl_{(c=0,1)} \mid Cl_2—(Pt—Ir)\ (+)$$

la 25°C, este 1,0896 V, coeficientul de temperatură a pilei este $-0{,}000945\ V\cdot grad^{-1}$. Să se calculeze entalpia liberă standard de formare, entropia absolută şi entalpia standard de formare a clorurii mercuroase la această temperatură dacă entropiile absolute ale mercului şi clorului, la 25°C, sînt respectiv 18,54 şi 53,3 $cal\cdot mol^{-1}\cdot grad^{-1}$ [21].

R; $-50{,}236$; $63{,}227\ kcal\cdot mol^{-1}$; $-46{,}71\ cal\cdot mol^{-1}\cdot grad^{-1}$.

263. O soluţie a unei baze slabe XOH are *p*H-ul 11,5. Să se determine formula bazei dacă $K_b = 10^{-4}$, iar concentraţia în procente de masă a acestei soluţii este 0,35% ($\rho = 1$ g/cm^3).

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1979)

R: NH_4OH.

264. În două rezervoare cu volume egale, se introduc separat mase egale din două substanţe A şi B la aceeaşi temperatură. Ştiind că raportul presiunilor din cele două rezervoare este 1,375 şi că dacă

* izomerul *a* nu reacţionează nici cu acizi, nici cu baze.

cele două gaze s-ar amesteca, s-ar obţine un amestec cu masa moleculară medie 37,048, să se calculeze masele moleculare ale celor două gaze.

(Tabăra Naţională de Chimie, Suceava, 1985)

R: $M_A = 32$; $M_B = 44$.

265. Completaţi tabelul 5.10 considerînd că sistemele indicate au atins starea de echilibru

Tabelul 5.10. **Sisteme chimice în starea de echilibru**

Nr. crt.	Sistemul de echilibru	Reactivul adăugat	Efectul asupra sist. şi asupra concentr. fiecărei subst. din sistem
1	$2NH_3\ (g) \rightleftarrows 3H_2\ (g) + N_2\ (g)$	H_2 (g)	
2	$Cu^{2+}\ (aq) + 4NH_3\ (g) \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}\ (aq)$	$CuSO_4$ (s)	
3	$PbSO_4\ (s) + H^+\ (aq) \rightleftarrows Pb^{2+}\ (aq) + HSO_4^-\ (aq)$	$Pb(NO_3)_2$ (aq)	
4	$Ag^+\ (aq) + Br^-\ (aq) \rightleftarrows AgBr\ (s)$	AgBr (s)	
5	$H_2\ (g) + Cl_2\ (g) \rightleftarrows 2HCl + 44$ kcal	încălzire	
6	$4HCl\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2$	O_2 (g)	

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1974)

R: 1) ←; 2) →; 3) ←; 4) ←; 5) ←; 6) →.

266. Arătaţi în ce sens este deplasat echilibrul următoarelor reacţii şi indicaţi perechile acid-bază:

a) $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$ b) $H_2S + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HS^-$

c) $HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$ d) $H_3O^+ + S^{2-} \rightleftarrows HS^- + H_2O$

e) $CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HCO_3^- + H_2O$ f) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-}$

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1979)

267. Completaţi coloana a treia din tabelul 5.11.

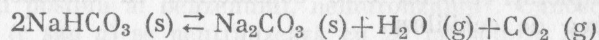
Tabelul 5.11. **Sisteme chimice în starea de echilibru**

Sistemul în echilibru	Variaţia parametrului	Sensul deplasării echilibrului
1) $N_2\ (g) + 3H_2\ (g) \rightleftarrows 2NH_3\ (g)$	creşte presiunea	
2) $CaCO_3\ (s) \rightleftarrows CaO\ (s) + CO_2\ (g)$	scade temperatura	
3) $2SO_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2SO_3\ (g)$	creşte concentraţia O_2	
4) $N_2O_4\ (g) \rightleftarrows 2NO_2\ (g)$	creşte temperatura	
5) $CO_2\ (g) + H_2\ (g) \rightleftarrows CO\ (g) + H_2O\ (g)$	scade presiunea	

(Concursul Național de Chimie, etapa județeană, 1979).

R: 1) →; 2) ←; 3) →; 4) ←; 5) nu influențează.

268. Calcinarea bicarbonatului de sodiu are loc conform ecuației chimice



$$2NaHCO_3\ (s) \rightleftarrows Na_2CO_3\ (s) + H_2O\ (g) + CO_2\ (g)$$

În tabelul următor sînt date valorile presiunii totale la echilibru în funcție de temperatură. Folosind aceste date să se determine:

a) variația constantei de echilibru cu temperatura;

b) temperatura de descompunere a bicarbonatului de sodiu;

c) entalpia standard a reacției, neglijînd variația acesteia cu temperatura [21].

t, °C	30	50	70	90	100	110
p, mm Hg	6,2	30,0	120,4	414,3	731,1	1 252,6

R: a) $\lg K_p = 23{,}0349 - \frac{6\,680}{T}$; b) $T = 373{,}7°K$; c) $\Delta H_T^0 = 30{,}57$ kcal

269. Gradul de disociere a acidului iodhidric este 0,245 la 520°C. Calculați, la această temperatură, valorile constantelor de echilibru K_p și K_c ale reacției:



$$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$$

(Tabăra Națională de Chimie, Suceava, 1985)

R: $K_c = K_p = 2 \cdot 10^{-2}$.

270. Se consideră reacția de disociere a iodului: $I_2 \rightleftarrows 2I$. Cunoscînd că la 727°C și 1 atm fracțiunea disociată este egală cu 0,06, se cere să se calculeze: a) constantele de echilibru K_p și K_c; b) densitatea amestecului în condițiile specificate mai sus; c) valoarea fracțiunii disociate la o presiune de 10 ori mai mare [32].

R: a) $K_p = 0{,}014$; $K_c = 0{,}0001$; b) $\rho = 9{,}28$; c) $\alpha' = 0{,}019$.

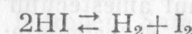
271. Un amestec gazos de CO și CO_2 analizat arată un raport: $\frac{\text{masă carbon}}{\text{masă oxigen}} = \frac{1}{2}$. Să se calculeze compoziția amestecului în:

a) procente de masă; b) procente de volum; c) să se arate pentru ce valori ale raportului $\frac{\text{masă carbon}}{\text{masă oxigen}}$ se exclude prezența simultană a celor două gaze în amestec.

(Tabăra Națională de Chimie, Suceava, 1985).

R: a) 39% CO; 61% CO_2; b) 50% CO; 50% CO_2; c) $m_C/m_O = 3/4$; $m_C/m_O = 3/8$.

272. Să se calculeze k_1, k_{-1} și constanta de echilibru K_c, la 370°C pentru reacția:



$$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$$

care are loc în fază gazoasă, știind că la echilibru s-a descompus 20% din acidul inițial și că în 240 min se descompune 10%. Concentrația inițială de HI este de 0,05 mol·l^{-1} [21].

R: 0,0156.

273. În cazul reacției: $AB \rightleftarrows A + B$ constanta de echilibru $K_x = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$ la $p = 1$ atm. Să se studieze deplasarea echilibrului în cazul adaosului unei cantități de *a* moli A pentru 1 mol AB în stadiul inițial [21].

R: echilibrul se deplasează spre stînga.

274. Pentru echilibrul: $CO + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2$ se găsește că, la 800 *K*, $\Delta H = 8{,}9$ kcal/mol și $K_p = 5{,}1$. Se cere: a) să se arate cum evoluează echilibrul la creșterea temperaturii; b) să se calculeze variația lui K_p la o variație de temperatură cu 2K.

(Tabăra Națională de Chimie, Suceava, 1985).

R: a) echilibrul se deplasează spre dreapta; b) $\Delta K = 0{,}072$.

275. Știind că clorul are la 300°C, 800°C, 1 000°C și 1 500°C densitatea experimentală $\rho_{ex} = 2{,}449$, iar la 1 700°C, $\rho' = 2{,}425$ și la 2 000°C $\rho'' = 2{,}21$, să se determine gradul de disociere corespunzător fiecărei temperaturi. Interpretați și reprezentați grafic rezultatele obținute [32].

R: între 300°C—1 500°C avem clor molecular, Cl_2; la temperaturi superioare acestei limite, clorul molecular disociază progresiv în clor atomic, Cl.

276. La o reacție de ordinul 2, în care concentrațiile inițiale ale celor 2 reactanți sînt egale, se consumă 20% din substanța A în 1 000 s. Să se determine intervalul de timp în care se consumă 60% din substanța A [21].

R: 6 000 s.

277. Să se arate că maximul de concentrație pentru NH_3 la echilibru în procesul de sinteză din N_2 și H_2 se obține dacă se utilizează concentrații de reactanți în raport stoichiometric. Temperatura și presiunea se mențin constante, iar comportarea gazelor se consideră ideală [21].

278. 142 ml clor lichid ($\rho=1,5$ g/ml) reacționează în fază gazoasă în prezența luminii cu hidrogenul și se constată că unul dintre gazele reactante este în exces (I). Gazul în exces reacționează cu 264,85 g amestec de bromură și iodură de potasiu și pune în libertate bromul și iodul (II). Știind că volumul amestecului gazos în urma reacției (I) dintre H_2 și Cl_2 este 112 l, să se calculeze: compoziția procentuală a amestecului de bromură și iodură folosit.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1977)

R: 64,31 % KBr și 35,69% KI.

279. La obținerea H_2SO_4 are loc oxidarea SO_2 la SO_3, după care urmează absorbția SO_3 în H_2SO_4 concentrat 98% cu $\rho=1,841$. Se cere: a) știind că gazele supuse oxidării conțin 96% SO_2, iar după oxidare numai 20% SO_2, să se determine procentul de SO_2 transformat în SO_3 dacă față de volumul de SO_2 care se va transforma, oxigenul se ia în exces de 10% (oxidarea se face cu oxigen); b) să se determine molaritarea soluției de H_2SO_4 de concentrație 98% și să se calculeze ce cantitate de soluție de H_2SO_4 de concentrație 5 molar este necesară a fi adăugată la 10 l soluție de mai sus pentru a obține o soluție de concentrație 10 molar.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1977)

R: a) 79,208%; b) 16,82 l sol. 5*m* H_2SO_4.

280. Trecînd 1 000 amestec de propenă și hidrogen peste un catalizator de hidrogenare, rezultă 700 l gaz care conține două componente. Se cere: a) să se arate care sînt cele două compoziții inițiale (în procente de volum) care pot duce la acest rezultat; b) să se arate care sînt compozițiile finale (în procente de volum) în cele două cazuri.

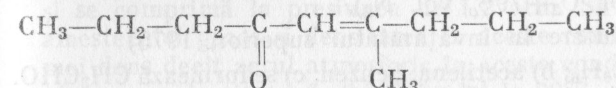
Volumele sînt măsurate în condiții normale.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1982)

R: a) I: 30% propenă; 70% H_2; II: 70% propenă; 30% H_2; b) I: 42,8% propan; 57,2% H_2; II: 57,2% propan; 42,8% H_2.

281. Un amestec format din două monocetone saturate aciclice conține 57% cetonă A și 43% cetonă B care este omologul imediat superior al lui A. Știind că 100 g de amestec reacționează cu 42,6 g hidroxilamină, să se stabilească formulele de structură posibile ale celor

două cetone. Știind că cetona B, în prezența unor catalizatori acizi și la cald dă o substanță cu următoarea formulă:



să se precizeze formula de structură a sa.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1976).

R: A: butanonă; B: 2-pentanonă.

282. Într-o fabrică chimică, pentru obținerea acidului clorhidric chimic pur, se arde clor în hidrogen. Sarea brută folosită pentru obținerea clorului prin electroliză în topitură cuprinde 97% NaCl. Dacă din 200 kg NaCl folosită la reacție s-au umplut 8 damigene cu soluție de 37% (densitatea de 1,19 g/cm³) fiecare avînd capacitatea de 30 l, să se afle: a) randamentul în acid clorhidric; b) cîtă soluție de hidroxid de sodiu 60% trebuie adăugată pentru a neutraliza acidul clorhidric obținut; c) ce volum de bioxid de carbon se obține la oxidarea carbonului cu clorat de potasiu dacă 50% din clorul rezultat inițial este folosit la fabricarea cloratului de potasiu.

(Concursul Național de Chimie, etapa locală jud. Teleorman, 1978)

R: a) 87,3%; b) 193,0083 kg sol. NaOH 60%; c) 8,1062 m³ CO_2.

283. O hidrocarbură A rezultată în urma reacției de cracare, conține 85,7% carbon și are masa moleculară 28. Printr-o reacție Friedel Crafts, A reacționează cu o altă hidrocarbură B, care conține 7,6% hidrogen, cu masa moleculară 78 dînd compusul C. Acesta, prin dehidrogenare conduce la compusul D care prin polimerizare trece în compusul macromolecular E. Dacă se fabrică 520 kg de compus D, să se afle: a) volumul necesar de compus A; b) volumul și cantitatea de compus B intrat în reacție, știind că densitatea acestuia este de 0,9 g/cm³; c) masa moleculară a polimerului E dacă gradul de polimerizare este de 10 000.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1985)

R: a) 112 m³ C_2H_4; b) 433,(3) dm³; c) 1 040 000 kg/kmol.

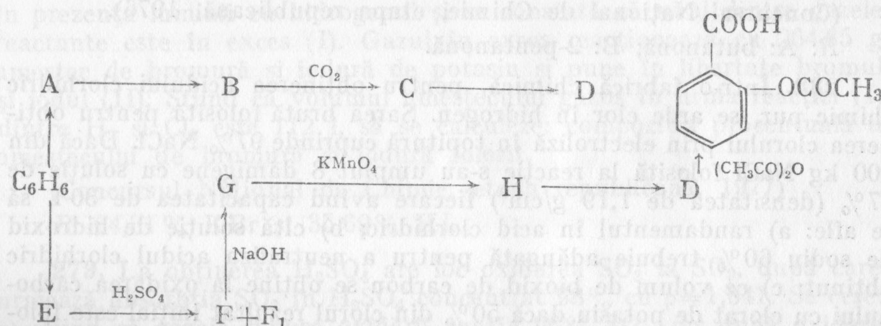
284. Două hidrocarburi A și B au compoziția elementară identică și anume: C%=92,30; H%=7,70 (în greutate). a) 1 vol A (gaz) arde complet cu 11,9 vol. aer, iar un vol. B (gaz) arde complet cu 35,7 vol. de aer măsurate în condiții identice. Să se stabilească formulele moleculare ale celor două hidrocarburi; b) la hidrogenarea completă a hidrocarburilor A și B sînt necesare 0,154 kg/kg H_2 respectiv 0,0768 kg/kg H_2. Să se stabilească formulele de structură ale celor două hidrocarburi și să se indice ecuațiile și condițiile de lucru; c) la trecerea printr-o soluție

diluată de acid sulfuric cu sulfat de mercur, hidrocarbura A adiţionează apă. Să se indice reacţia chimică a hidrocarburii A în aceste condiţii (aerul conţine 21% vol. O_2+79% vol. N_2).

(Concursul de admitere în învăţămîntul superior, 1975)

R: a) A: C_2H_2; B: C_6H_6; b) acetilena, benzen; c) se formează CH_3CHO.

285. Se dă următoarea schemă:

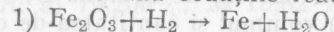


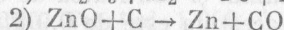
Se cere să se precizeze: a) structura compuşilor A, B, C, D, E, F, F_1, G, H; b) reactanţii necesari fiecărei etape, acolo unde nu sînt menţionaţi.

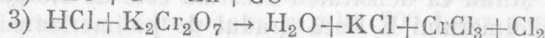
(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1977)

R: a) A: $C_6H_5SO_3H$; B: C_6H_5ONa; C: $C_6H_4(OH)(COONa)$; D: $C_6H_4(OH)(COOH)$; E: $C_6H_5CH_3$; F: o-$C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$; F_1: p-$C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$; G: $C_6H_4(CH_3)(ONa)$; H: $C_6H_4(COOH)(ONa)$.

286. Se dau ecuaţiile reacţiilor:


1) $Fe_2O_3+H_2 \rightarrow Fe+H_2O$


2) $ZnO+C \rightarrow Zn+CO$


3) $HCl+K_2Cr_2O_7 \rightarrow H_2O+KCl+CrCl_3+Cl_2$

a) să se analizeze reacţiile redox şi să se stabilească coeficienţii; b) ce cantitate de Fe se obţine din hidrogenul rezultat la descompunerea la temperatura de 850°C a 5 m^3 metan cu puritate de 89,6% dacă conversia a fost de 80%; c) cîtă apă se consumă (în kg şi mol) pentru obţinerea monoxidului de carbon din reacţia acesteia cu carbonul, dacă considerăm că hidrogenul de la punctul 1) se obţine tot prin reacţia apei cu cărbunele; d) ce volum de clor se obţine în reacţia 3), dacă considerăm că 25% din hidrogenul folosit în reacţia 1) se combină direct cu clorul pentru a se sintetiza acidul clorhidric.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa locală, jud. Teleorman, 1978)

R: b) 11,9467 kg Fe; c) 5,76 kg H_2O; 320 moli H_2O; d) 1 792 l Cl_2.

287. O soluţie apoasă conţine 17% amoniac (în greutate). Se evaporă complet 100 g soluţie şi amestecul gazos se încălzeşte la 127°C şi se comprimă la presiunea de 1,2 atm. Să se calculeze: a) volumul amestecului gazos şi densitatea în aceste condiţii; amestecul gazos este mai dens decît aerul atmosferic în aceste condiţii? b) soluţia 17% amoniac are o densitate de 0,935 kg l^{-1} la 20°C, să se calculeze concentraţia în moli %, raportul molar apă/amoniac şi molaritatea (la 20°C); c) să se calculeze numărul de molecule de amoniac introduse în 100 g soluţie pentru a corespunde la 17% amoniac (în greutate); d) în 1,5 kg soluţie cu 17% amoniac se introduc cu precauţii 0,490 kg acid sulfuric pur. Să se scrie ecuaţia reacţiei chimice care are loc şi să se stabilească prin calcul caracterul (bazic sau acid) al soluţiei finale.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1978)

R: a) 0,652 g/l; $\rho < \rho$ aer; b) 17,822% NH_3 şi 82,178% (moli) H_2O; H_2O/NH_3=4,611; 9,35 mol/l; c) $6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule NH_3; d) caracter slab bazic.

288. Pentru obţinerea acidului *p*, *p'*-dimetilaminoazobenzen sulfonic, folosit ca indicator, se pleacă de la 78 kg benzen. Randamentul de obţinere a anilinei este de 80%. Cantitatea totală de anilină rezultată se împarte în două părţi egale în vederea obţinerii celor doi intermediari folosiţi în ultima etapă a sintezei. În final se obţin 91,5 kg produs. Se cere: a) să se scrie ecuaţiile reacţiilor implicate în sinteza indicatorului; b) să se indice mecanismele reacţiilor de obţinere a intermediarilor care participă la ultima etapă a sintezei; c) să se calculeze randamentul transformării anilinei în indicator.

(Concursul Naţional de Chimie, etapa republicană, 1980)

R: c) η=69,267%.

289. O substanţă gazoasă binară X conţine 53,55% oxigen şi prin oxidare trece în substanţa Y care conţine 69,56% oxigen. Un amestec de 50% (în volume) substanţă X şi CO_2 prezintă densitatea relativă faţă de hidrogen 18,5. Un volum de 6,72 l amestec de X şi Y se barbotează într-o soluţie de NaOH formîndu-se un amestec de săruri, care recristalizate din soluţie, dau la încălzire acelaşi compus Z şi 0,56 l oxigen (se va considera că X nu ia parte la reacţie). Să se determine substanţele X, Y şi Z; compoziţia procentuală în volume a amestecului de X şi Y; compoziţia în moli a aceluiaşi amestec.

Notă: volumele gazelor se consideră în condiţii normale.

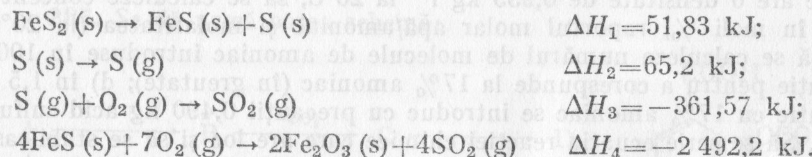
(Concursul Naţional de Chimie, etapa judeţeană, 1978)

R: X: NO; Y: NO_2; Z: $NaNO_2$; 33,333% vol. X; 66,667% vol. Y; 33,333% moli X; 66,667% moli Y.

290. Un diamant celebru, numit Regentul (aflat în posesia statului francez) are 136 carate. Cîți moli de carbon se găsesc în acest diamant [26]?

R: 2,26 moli.

291. Se dau efectele termice corespunzătoare reacțiilor:



$FeS_2\,(s) \rightarrow FeS\,(s) + S\,(s)$ $\quad \Delta H_1 = 51{,}83$ kJ;

$S\,(s) \rightarrow S\,(g)$ $\quad \Delta H_2 = 65{,}2$ kJ;

$S\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow SO_2\,(g)$ $\quad \Delta H_3 = -361{,}57$ kJ;

$4FeS\,(s) + 7O_2\,(g) \rightarrow 2Fe_2O_3\,(s) + 4SO_2\,(g)$ $\quad \Delta H_4 = -2\,492{,}2$ kJ.

Să se calculeze: a) efectul termic la oxidarea unui mol de pirită; b) variația de entalpie pentru reacția:



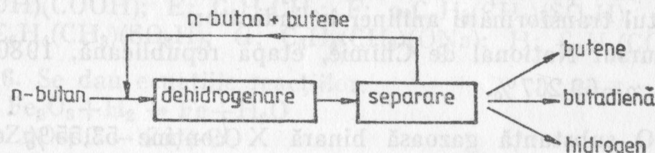
$S\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow SO_2\,(g)$

c) compoziția amestecului de gaze obținut la oxidarea a 4 moli pirită dacă se folosesc 1 232 l aer (aerul conține 20% oxigen în volume).

(Concursul Național de Chimie, etapa locală, București 1985)

R: a) −851,89 kJ/mol. FeS_2; b) −296,37 kJ/mol. SO_2; c) 15,38% O_2; 84,62% N_2.

292. Într-o instalație cu funcționare continuă, de dehidrogenare catalitică a *n*-butanului, la temperatura de 600°C, se realizează o serie de operații care pot fi reprezentate prin următoarea schemă simplificată:



Considerînd că în reactorul de dehidrogenare se introduce *n*-butan proaspăt cu un debit de 100 kg min^{-1} și un amestec recirculat de *n*-butan și butene, că tot butanul proaspăt este dehidrogenat la butene și butadienă și că din reactor iese un amestec care conține butene, butadienă, 1,076% hidrogen, 45,488% *n*-butan (în procente de masă) și are debitul de 512,5 kg min^{-1}, să se calculeze: a) compoziția în procente de masă a amestecului de *n*-butan și butene care se recirculă; b) compoziția în procente de masă a amestecului de *n*-butan și butene, care se introduce în reactor; c) debitele masice de butadienă și butene ieșite din instalație; d) conversia utilă în butadienă; e) masa molară medie a amestecului de gaze care ies din reactor.

(Proba de selecție pentru Olimpiada Internațională de Chimie, 1983)

R: a) 56,515% butan; 43,485% butene; b) 65% butan; 35% butene; c) 55,788 kg min^{-1} butadienă; 38,697 kg min^{-1} butene; d) $C_u = 59{,}92\%$; e) $\bar{M} = 43{,}789$ kg $kmol^{-1}$.

293. O uzină fabrică zilnic, prin procedeul de contact 20 t de H_2SO_4 oleum cu 20% SO_3. Pirita utilizată conține 4% impurități fixe nesulfuroase și după ardere mai cuprinde 1% sulf sub formă de pirită nearsă. Știind că randamentul reacției catalizate este de 94%, se cer următoarele: a) care este proporția de FeS_2 arsă efectiv? b) care este consumul zilnic de pirită? c) ce volum maxim de aer trebuie introdus în cuptor pe kg de pirită, pentru a obține un amestec gazos atît de bogat în oxigen încît să permită ulterior oxidarea totală a SO_2.

(Exercices de Chimie, C. Chaussin).

R: a) 98,66%; b) 14,37 t; c) 3,2 m^3 aer în c.n.

294. Un compus binar format din elementele A și B aflate în aceeași perioadă conține 77,45% B în greutate. La hidroliză, acest compus eliberează un gaz cu proprietăți acide, a cărui compoziție ponderală este: 2,74% hidrogen și 97,26% element B. Deduceți din calcule formula moleculară a compusului și scrieți reacția de hidroliză. Știind că la hidroliză, din substanța AB rezultă 6 moli de hidracid și că a) gazul preparat prin hidroliza compusului AB se dizolvă în apă și se tratează cu apă oxigenată; b) gazul rezultat din reacția a) se barbotează într-o soluție de hidrogen sulfurat; c) gazul rezultat din reacția b) se tratează cu fluor; d) substanța elementară obținută din reacția c) se barbotează într-o soluție de bioxid de sulf în apă; e) gazul format în reacția d) reacționează cu cloratul de potasiu în soluție; f) gazul obținut în reacția e) reacționează cu iodura de sodiu; g) substanța solubilă în apă obținută în reacția f) se supune electrolizei în topitură; h) gazul obținut în procesul g) este barbotat într-o soluție de hidroxid de potasiu la cald (70°C). Substanțele obținute astfel se separă; i) una dintre substanțele rezultate în reacția h) se dozează cantitativ în soluție cu ajutorul ionilor Ag^+. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc și să se precizeze, fără calcule, cantitatea în moli de precipitat format în ultima reacție (i), presupunînd că toate reacțiile decurg cu randament de 100%.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1976)

R: AB: PCl_3; 5/6 moli AgCl.

295. 273 kg oxid metalic Me_xO_y conține 15 echivalenți gram de oxigen. Știind că molecula oxidului este formată din 7 atomi, se cere: a) echivalentul metalului și valența sa în oxid; b) masa moleculară a oxidului; c) formula oxidului.

(Tabăra Națională de Chimie, Ploiești 1977)

R: $E_{Me} = 10{,}2$; V_2O_5.

296. La obținerea CH_3Cl din CH_4 și Cl_2 se supun clorurării 168 l CH_4, clorul consumîndu-se integral. Din reacții rezultă un amestec de CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 și CH_4 nereacționat în raport molar de 5 : 3 : 2 : 1,5 : 1. Se cere: a) conversia utilă și randamentul; b) volumul de clor măsurat în c.n.; c) volumul de acetilenă care se poate obține prin tratarea metanului nereacționat cu o conversie de 60%.

(Concursul de admitere în învățămîntul superior, 1986).

R: a) 40%; 43,47%; b) 309,12 l Cl_2; c) 4,032 l C_2H_2.

297. La Combinatul Chimic de la Borzești, clorul obținut prin electroliza soluției de clorură de sodiu este folosit la prepararea a 500 kg soluție de 36,5% acid clorhidric. Concomitent se obțin și 10 l de soluție hidroxid de sodiu de concentrație 20%. 1/5 din volumul soluției de NaOH de concentrație 20% și densitate 1,225 g/cm³ se neutralizează cu o soluție de acid sulfuric. Se cere: a) scrierea ecuațiilor reacțiilor chimice care au loc; b) cîte kilograme de clorură de cupru se pot obține consumînd întreaga cantitate de acid clorhidric; c) ce cantitate de hidroxid de sodiu se folosește în reacția de neutralizare; d) cîți cm³ din soluția de acid sulfuric se vor consuma dacă concentrația ei este de 12% și densitatea 1,083 g/cm³.

(Concursul Național de Chimie, etapa republicană, 1979)

R: b) 337,5 kg $CuCl_2$; c) 0,49 kg NaOH; d) 4 616,805 cm³ sol. H_2SO_4 12%.

298. Un aliaj este alcătuit din următoarele metale: cadmiu, staniu, bismut și plumb. O probă de 1,2860 g din acest aliaj a fost tratată cu o soluție de acid azotic concentrat. Precipitatul rezultat care reprezintă un compus al metalului notat cu A, este separat prin filtrare, spălat, uscat și calcinat. Masa precipitatului, după calcinare pînă la masă constantă, este de 0,3265 g. La soluția obținută în urma separării precipitatului, se adaugă soluție apoasă de amoniac în exces. În urma acestui tratament, rămîne în soluție numai compusul care conține metalul B, iar celelalte metale se separă sub formă de precipitate puțin solubile.

După separarea cantitativă a precipitatelor de soluție, aceasta din urmă a fost tratată cu hidrogen sulfurat pînă la saturație.

Precipitatul obținut, care conține metalul B, este separat, spălat și uscat. Masa precipitatului este 0,6613 g.

Precipitatul care conține compușii metalelor C și D este tratat cu soluție de hidroxid de sodiu în exces. Soluția și precipitatul, obținute, sînt separate cantitativ. În soluția alcalină s-a adăugat soluție de HNO_3 pînă la $pH=5-6$ și la această soluție clară, obținută, s-a adăugat o soluție de $KCrO_4$ în exces. Precipitatul de culoare galbenă,

obținut, a fost separat, spălat, trecut cantitativ într-un pahar și tratat cu o soluție diluată de H_2SO_4 și KI cristalin.

Iodul degajat în cursul reacției, a fost titrat cu o soluție de tiosulfat de sodiu în prezență de indicator amidon. S-au consumat 18,46 ml de soluție de $Na_2S_2O_3$ de concentrație 0,1512*n*.

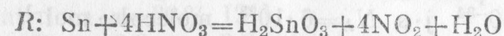
Ultimul metal rămas în formă de precipitat greu solubil a fost transformat în fosfat, care este și mai puțin solubil și căruia i s-a determinat masa ca fiind de 0,4676 g.

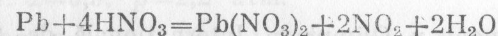
Numiți metalele „A, B, C, D".

Scrieți toate ecuațiile reacțiilor chimice care stau la baza analizei cantitative a probei de aliaj.

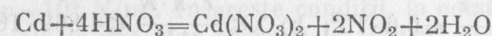
Calculați conținutul procentual al metalelor în aliaj, exprimat în procente de masă.

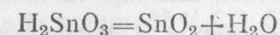
(Olimpiada Internațională de Chimie, Leningrad, 1979).

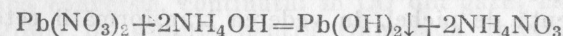
R:

$Sn+4HNO_3=H_2SnO_3+4NO_2+H_2O$

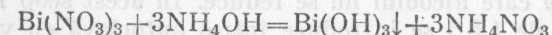

$Pb+4HNO_3=Pb(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$

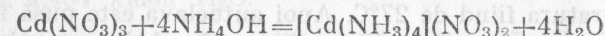

$Bi+6HNO_3=Bi(NO_3)_3+3NO_2+3H_2O$


$Cd+4HNO_3=Cd(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$

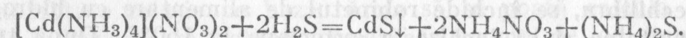

$H_2SnO_3=SnO_2+H_2O$


$Pb(NO_3)_2+2NH_4OH=Pb(OH)_2\downarrow+2NH_4NO_3$

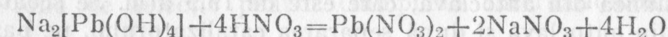

$Bi(NO_3)_3+3NH_4OH=Bi(OH)_3\downarrow+3NH_4NO_3$

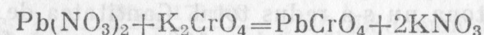

$Cd(NO_3)_2+4NH_4OH=[Cd(NH_3)_4](NO_3)_2+4H_2O$

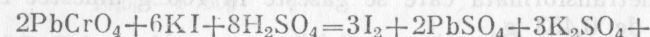
în soluție

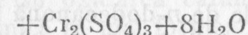

$[Cd(NH_3)_4](NO_3)_2+2H_2S=CdS\downarrow+2NH_4NO_3+(NH_4)_2S.$

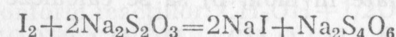

$Pb(OH)_2+2NaOH=Na_2[Pb(OH)_4]$

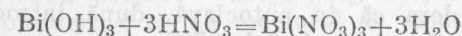

$Na_2[Pb(OH)_4]+4HNO_3=Pb(NO_3)_2+2NaNO_3+4H_2O$

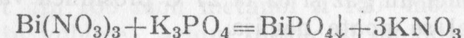

$Pb(NO_3)_2+K_2CrO_4=PbCrO_4+2KNO_3$


$2PbCrO_4+6KI+8H_2SO_4=3I_2+2PbSO_4+3K_2SO_4+$


$+Cr_2(SO_4)_3+8H_2O$


$I_2+2Na_2S_2O_3=2NaI+Na_2S_4O_6$


$Bi(OH)_3+3HNO_3=Bi(NO_3)_3+3H_2O$


$Bi(NO_3)_3+K_3PO_4=BiPO_4\downarrow+3KNO_3$

Metalelor din aliaj le corespund notaţiile următoare: Sn („A"); Cd („B"); Pb („C"); Bi („D").
Compoziţia procentuală a aliajului este: 40% Cd, 20% Sn, 25% Bi, 15% Pb.

299. Într-un vas în care se găseşte o sursă de radiaţii ultraviolete, cu lungimea de undă $\lambda=3\,000$ Å, se introduce un amestec de clor şi metan. Ştiind că puterea sursei este de 100 W, din care doar 2% reprezintă puterea utilă absorbită de amestecul gazos şi că după 3 s în vas s-au format 0,1 moli monoclormetan, să se calculeze: a) raportul dintre numărul de molecule de monoclormetan format şi numărul de fotoni absorbiţi în cele 3 s; b) lungimea de undă limită, precizîndu-se dacă este o limită maximă sau minimă, a fotonilor capabili să provoace clorurarea metanului, dacă disocierea moleculelor de clor este un proces endoterm caracterizat prin $\Delta H=244$ kJ·mol^{-1}.
Se va considera: $h=6{,}6\cdot10^{-34}$ j·s $N_A=6\cdot10^{23}$ molecule·mol^{-1}; $c=3\cdot10^{8}$ m·s^{-1}.

(Proba de selecţie pentru Olimpiada Internaţională de Chimie, 1982)

R: a) $r=\dfrac{\eta_{CH_3Cl}\cdot N\cdot h\cdot c}{P\cdot t\cdot\eta\cdot\lambda}=6{,}6\cdot10^{3}$; b) $\lambda\leqslant\dfrac{c\cdot h\cdot N}{\Delta H}\leqslant4\,869\cdot10^{-10}$ m.

300. Un amestec format din *n*-dodecanol şi *n*-dodecanonă este hidrogenat în prezenţă de nichel, în vederea transformării cetonei în alcool, în condiţii în care alcoolul nu se reduce. În acest scop 1 756 g amestec cu volumul de 1,5 l se introduce într-o autoclavă cu volumul de 11,5 l, temperatura fiind de 27°C. Apoi autoclava este pusă în legătură cu o butelie cu volumul de 40 l care conţine hidrogen, sub presiune de 40 atm la o temperatură de 27°C. După ce se stabileşte o presiune de echilibru, se închide robinetul de alimentare cu hidrogen, se porneşte agitarea şi se încălzeşte autoclava la 150°C. După trei ore, se opreşte încălzirea şi agitarea şi după răcirea autoclavei la 27°C se citeşte presiunea din autoclavă, care este de 19,9 atm. Se scoate masa de reacţie din autoclavă şi după separarea catalizatorului, pe baza unei analize, se constată că cetona nu s-a redus total. Cantitatea de oxigen din cetona netransformată care se găseşte în 100 g amestec final de reacţie este de 0,453 g.

Se cere: a) să se calculeze cantităţile de *n*-dodecanonă şi *n*-dodecanol din amestecul iniţial, exprimate în moli; b) să se calculeze randamentul hidrogenării.

Indicaţie: se va considera că în autoclavă, după introducerea amestecului, nu se găseşte nici un gaz şi că la 27°C presiunea vaporilor saturaţi de cetonă şi alcool se poate neglija.

(Proba de selecţie pentru Olimpiada Internaţională de Chimie, 1982).

R: *a*) 5,5 moli dodecanonă; 4 moli dodecanol; b) 90,9%.

301. Bioxidul de azot manifestă tendinţă de dimerizare încă de la 25°C. Care vor fi coeficienţii de disociere a N_2O_4 în NO_2 la temperatura de 26°C, 40°C, 100°C şi 140°C, dacă densităţile experimentale ale N_2O_4 sînt respectiv 2,65, 2,46, 1,68, 1,59. Reprezentaţi grafic rezultatele obţinute [32].

R: 19,7%; 29%; 88,8% şi 100%.

302. La 60°C şi 1 atm gradul de disociere $\alpha=53\%$ în cazul echilibrului: $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ în fază gazoasă.

Să se calculeze valoarea lui α la aceeaşi temperatură, dar la $p=3\,000$ mm Hg. Să se determine ce valoare a presiunii este necesară pentru ca $\alpha=80\%$ [21].

R: $\alpha=0{,}3$; $p=2{,}2$ atm.

303. Conversia oxidului de carbon la dioxid de carbon se poate realiza în prezenţa vaporilor de apă, la o temperatură $t=550$°C şi presiune $p=10^5$ N/m^2. În aceste condiţii, la echilibru $K=5$, să se calculeze cîţi kmoli de apă sînt necesari la 100 m^3 dintr-un amestec gazos, care conţine în volum: 35% CO, 5% CO_2, 35% H_2, 20% N_2 şi 5% H_2O pentru ca, după conversie, conţinutul în CO din gazul uscat să fie de 3%.
(Proba de selecţie pentru Olimpiada Internaţională de Chimie, 1978)

R: 4,484 kmoli H_2O.

304. Constanta de echilibru a reacţiei: $H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$ are valoarea 70 la 900 K.

Stabiliţi o relaţie pe baza căreia să se poată calcula numărul x moli de hidrogen care trebuie adăugaţi la un mol de iod, pentru ca y% din iod să se transforme în acid iodhidric. Calculaţi pe K pentru $y=98\%$.
(Proba de selecţie pentru Olimpiada Internaţională de Chimie, 1978)

R: $x=\dfrac{1\,750y-175\,000}{16{,}5y^2-1\,750y}$; $x=0{,}2685$ moli H_2.

305. Prin oxidarea catalitică a metanolului cu aer, pe lîngă aldehida formică se mai formează acid formic, dioxid de carbon şi hidrogen, conform reacţiilor: $CH_3OH+1/2O_2 \rightarrow CH_2O+H_2O$; $CH_2O+1/2O_2 \rightleftarrows HCOOH$; $CH_3OH \rightarrow CH_2O+H_2$; $CH_3OH+3/2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O$.

Considerînd că: în reactorul de oxidare se introduce un amestec format din 100 moli metanol şi 150 moli aer (20% oxigen şi 80% azot, în volume), acidul formic şi dioxidul de carbon se formează in-

tr-un raport de 3 : 1; conversia în aldehida formică este de 60%, iar conversia totală a metanolului este de 80%, să se calculeze: a) randamentul; b) numărul de moli de alcool rămas neoxidat; c) numărul de moli de acid formic și dioxid de carbon, rezultați; d) numărul de moli de apă rezultată; e) compoziția în procente molare a amestecului obținut în urma procesului.

(Proba de selecție pentru Olimpiada Internațională de Chimie, 1978)

R: a) $\eta=75\%$; b) 20 moli CH_3OH; c) 15 moli HCOOH, 5 moli CO_2; d) 40 moli H_2O; e) 6,56% CH_3OH; 4,92% HCOOH; 13,12% H_2O; 19,67% CH_2O; 1,64% CO_2; 14,17% H_2; 39,34% N_2.

306. Pentru a mări concentrația în hidrogen dintr-un amestec gazos care conține în procente de volum 35% oxid de carbon, 35% hidrogen, 25% azot și 5% dioxid de carbon, amestecul este supus conversiei cu abur, în vederea transformării oxidului de carbon în dioxid de carbon, conform reacției: $CO+H_2O \rightleftarrows CO_2+H_2$ după care se separă dixidul de carbon. Știind că în condițiile în care se lucrează, $K_p=4{,}5$ și că în gazele rezultate din conversie, după îndepărtarea apei, concentrația oxidului de carbon, în procente molare, este 3%, să se calculeze: a) concentrațiile în procente molare ale componenților din gazele rezultate din conversie, după uscare; b) cantitatea (kmoli) de abur necesară pentru conversia unui volum de 100 Nm^3 de amestec gazos inițial.

(Proba de selecție pentru Olimpiada Internațională de Chimie, 1983)

R: a) 3% CO; 27,52% CO_2; 50,41% H_2; 19,07% N_2; b) 7,4 kmol abur.

307. Un gaz conținînd 3% vol. H_2O, 27% vol. NO, 5,5% vol. CO_2, 0,5% vol. O_2 și 64% vol. N_2 este ars, pentru combustie completă la CO_2 și H_2O într-un exces de 20% aer. Să se calculeze debitul de aer necesar combustiei și să se exprime în kmoli cantitățile fiecărui component din gazele de ardere precum și compoziția acestora în % mol, pentru un debit de 22 410 m^3/h gaz combustibil [14].

R: 828,57 kmol/h aer (79% N_2 și 21% O_2); H_2O: 30 kmol/h; CO_2: 325 kmol/h; O_2: 29 kmol/h; N_2: 1 294,57 kmol/h; %vol:. 1,79% H_2O; 19,36% CO_2; 1,73% O_2; 77,12% N_2.

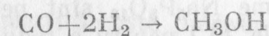
308. Să se calculeze temperatura teoretică a flăcării, dacă un gaz compus din 20% mol oxid de carbon și 80% azot este ars cu exces de 100% aer la 25°C. Se cunosc datele din tabelul 5.12 [21].

R: 1 210 K.

Tabelul 5.12. **Valori ale $\left(\Delta H^0_{298}\right)^f$ și C^0_p pentru diferite substanțe gazoase**

Substanța	$\left(\Delta H^0_{298}\right)^f$ kcal · mol^{-1}	C^0_p, cal·mol^{-1}·grd^{-1}
CO (g)	−26,416	$6{,}25+0{,}98\cdot10^{-3}T-0{,}11\cdot10^5T^{-2}$
CO_2 (g)	−94,052	$10{,}55+2{,}16\cdot10^{-3}T-1{,}16\cdot10^5T^{-2}$
O_2 (g)	0	$6{,}095+3{,}25\cdot10^{-3}T-10{,}17\cdot10^{-7}T^2$
N_2 (g)	0	$6{,}30+1{,}819\cdot10^{-3}T-3{,}45\cdot10^{-7}T^2$

309. Într-un reactor catalitic se fabrică metanol prin reacția oxidului de carbon cu hidrogenul în fază gazoasă la presiune înaltă și 300°C, conform ecuației:



$$CO+2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Randamentul reacției este de 80% raportat la CO intrat în reactor. Gazele de reacție sînt răcite într-un condensator; se separă metanolul lichid iar gazele necondensabile conținînd 2% mol metanol sînt recirculate. Reactorul este alimentat cu amestecul de gaze rezultat din gazul proaspăt, cu debitul de 2,64 kmol/h și conținînd 2 mol H_2/mol CO, cu gazele recirculate. Să se determine debitul *P* de metanol produs și debitul gazelor recirculate G_r [14].

R: $P=0{,}88$ kmol/h; $G_r=10{,}77$ kmol/h.

310. Compusul $Na_5P_3O_{10}$ se folosește ca aditiv pentru mulți detergenți deoarece formează chelați cu Ca^{2+} și Mg^{2+} prezenți în apă, pentru a evita precipitarea pe lenjerie a sărurilor de Ca și Mg cu săpunul. În următoarele întrebări se va ține seama că fosforul este pentavalent și nu formează legături P—P:

a) se cere să se reprezinte structura ionului $(P_3O_{10})^{5-}$. În soluție apoasă există mai ales ionul $[Ca(P_3O_{10})]^{3-}$ și ionul $[Mg(P_3O_{10})]^{3-}$.

b) presupunînd că ionul Mg^{2+} este înconjurat octoedric, reprezentați structura ionului $[Mg(P_3O_{10})(H_2O)_n]^{3-}$ astfel încît să rezulte valoarea lui *n*.

Ionii complecși ai Ca^{2+} și Mg^{2+} (care sînt destul de solubili în apă) legați de ionul triofosfat sînt responsabili de faptul că: în apele de suprafață, bogate în săruri minerale se produce o creștere a algelor sălbatice (entropie).

Pentru a încetini sau evita acest proces se poate proceda la:
— reducerea deversării fosfaţilor în apă,
— diminuarea fosfaţilor din apele de suprafaţă.

Pentru această metodă din urmă se poate apela la precipitarea sub formă de compuşi insolubili.

c) indicaţi cîţiva ioni convenabili acestui scop (cu alte cuvinte care nu pot precipita ionul triofosfat legat de Ca^{2+} sau Mg^{2+}). Alături de $(P_3O_{10})^{5-}$ se cunoaşte de asemenea ionul $(P_3O_9)^{3-}$ care practic posedă aceleaşi proprietăţi (fosforul este pentavalent şi nu posedă legături $P_3—P_9)^{3-}$.

d) indicaţi structura ionului $(P_3O_9)^{3-}$.

e) utilizînd următoarele date:

$$K=\frac{[Ca^{2+}][P_3O_{10}^{5-}]}{[CaP_3O_{10}^{3-}]}=1{,}0\cdot 10^{-6}\ mol\cdot dm^{-3}$$

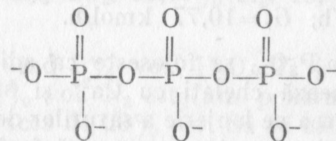
masa moleculară a $Na_5P_3O_{10}=366\ g\cdot mol^{-1}$
masa atomică a $Ca=40\ g\cdot mol^{-1}$

să se calculeze cîte grame $Na_5P_3O_{10}$ sînt necesare pentru o maşină de spălat cu capacitate de 20 l pentru a reduce conţinutul în Ca^{2+} în apa obişnuită, de la 225 $mg\cdot dm^{-3}$ la concentraţie maximă acceptabilă de 20 $mg\cdot dm^{-3}$. Se poate neglija de asemenea şi prezenţa altor ioni pozitivi.

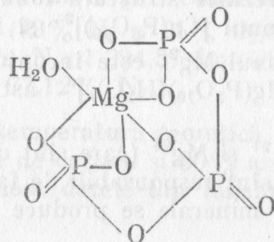
Să se demonstreze prin calcule că nu este necesar să se ia în consideraţie mai mult decît cantităţile stoichiometrice.

(Olimpiada Internaţională de Chimie, 1986)

R: a) ionul $(P_3O_{10})^{5-}$ poate fi reprezentat astfel:



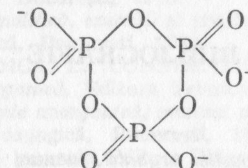
b) o structură posibilă pentru ionul $[Mg(P_3O_{10})(H_2O)_n]^{3-}$ este următoarea:



unde $n=1$ (sînt posibile şi alte structuri)

c) ioni posibili: Al^{3+} sau Fe^{3+}

d) ionul $(P_3O_9)^{3-}$ se reprezintă astfel:



e) concentraţia maximă de calciu este $5\cdot 10^{-4}$ $mol\cdot dm^{-3}$.

Calculul este următorul: ştiind $K=10^{-6}$ $mol\cdot dm^{-3}$, rezultă:

$$10^{-6}=5\cdot 10^{-4}[P_3O_{10}^{5-}]/[CaP_3O_{10}^{3-}]$$

de unde raportul minim:

$$[P_3O_{10}^{5-}]/[CaP_3O_{10}^{3-}]=2\cdot 10^{-3}.$$

Cantitatea stoichiometrică este necesară pentru (255—20) mg $Ca\cdot dm^{-3}$, sau 5,13 $mmol\cdot dm^{-3}$, adică pentru 20 l sînt necesari 20·5,13 mmol de $Na_5P_3O_{10}$ sau: 20·5,13·366 mg=37,6 g.

Avînd o concentraţie de 5,13 $mmol\cdot dm^{-3}$ de $CaP_3O_{10}^{3-}$ şi un raport $[P_3O_{10}^{5-}]/[CaP_3O_{10}^{3-}]=2\cdot 10^{-3}$, rezultă o concentraţie a ionilor liberi $P_3O_{10}^{5-}$ de $2\cdot 10^{-3}$ 5,13 $mmol\cdot dm^{-3}=1{,}026\cdot 10^{-2}$ $mmol\cdot dm^{-3}$.

Aproximativ 10^{-3} $mmol\cdot dm^{-3}$ este de acelaşi ordin de mărime cu eroarea de 5,13 $mmol\cdot dm^{-3}$ (2%). De aceea nu este nevoie să se mai adauge mai mult de 5,13 $mmol\cdot dm^{-3}$ $Na_5P_3O_{10}$ necesar stoichiometric.

BIBLIOGRAFIE

1. ALBU, C. D. *Reacţiile compuşilor organici, manual pentru licee industriale cu profil de chimie, clasa a XII-a.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978.
2. ALBU, C. D. *Tipuri de reacţii chimice ale compuşilor organici.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1973.
3. ALBU, C. D., IONESCU, I., Şt. ILIE. *Chimie, manual pentru clasa a XII-a.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982.
4. ANDRUH, M., CIMPOIA R. *Probleme de chimie pentru concurs.* Societatea de Ştiinţe Fizice şi Chimice din R.S.R., Bucureşti, 1978.
5. BACIU, A., BACIU, C. *Tehnica lucrărilor de laborator de chimie organică.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.
6. BERAL, E., ZAPAN, M. *Chimie anorganică.* Editura Tehnică, Bucureşti, 1977.
7. BERAL. E., ZAPAN, M. *Chimie organică.* Editura Tehnică, Bucureşti, 1973.
8. BUDRUGEAC, P. *Probleme de chimie.* Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1986.
9. Buletin de fizică şi chimie, vol. IX, nr. 9. Societatea de Ştiinţe Fizice şi Chimice din R.S.R., Bucureşti, 1985.
10. COSMA, I., COSMA, N. *Probleme şi exerciţii de chimie organică pentru licee.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.
11. CROITORU, V., CONSTANTINESCU, D. A. *Aplicaţii şi probleme de chimie analitică.* Editura Tehnică, Bucureşti, 1979.
12. CUCULESCU, I., STĂNĂŞILĂ, O., BRÎNZĂNESCU, V., IONESCU-BUCUR, C., POPESCU, I. M., CRISTESCU, C., CORNEA, F., BACIU, I., PODINĂ, C. *Culegere de probleme pentru admiterea în învăţămîntul superior.* Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984.
13. DRIMUŞ, I., LUPU, A. *Tehnologie chimică organică, manual pentru licee industriale cu profil de chimie, anii III—IV şi şcoli de maiştri.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.
14. FLOAREA, O., JINESCU, G., VASILESCU, P., BALABAN, C., DIMA, R. *Operaţii şi utilaje în industria chimică — probleme.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.
15. HENDERSON, R. B., GOLDISH, D. M., HARRIS, E. R., MARSI, K. L., MAYFIELD, D. L., OSBORNE, C. E. *Probleme de chimie organică,* Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1973.
16. HENDRICKSON, JAMES, B., CRAM, DONALD, J., HAMMOND, GEORGE, S. *Chimie organică.* Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976.
17. ILIE, Şt., IONICĂ, M. *Probleme de chimie pentru clasele IX-a şi a X-a.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.
18. IONESCU, I., ILIE, Şt., COJOCARU, L., NEDELEA, T. *Aplicaţii şi probleme de chimie pentru treapta a II-a de liceu.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
19. IOVU, M. *Chimie organică.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978.
20. IUŞUŢ, M. *Probleme de chimie generală şi anorganică.* Editura Tehnică, Bucureşti, 1981.
21. LANDAUER, O., GEANĂ, D., IULIAN, O. *Probleme de chimie fizică.* Editura Didactică şi I edagogică, Bucureşti, 1978.

22. LUCA, C. *Chimie analitică şi analiză instrumentală vol. I şi II.* Litografia Învăţămîntului, Bucureşti, 1980.
23. LUPU, A., DRIMUŞ, I., PETRESCU, C. *Tehnologia chimică organică, manual pentru licee industriale cu profil de chimie, clasa a XII-a, şi şcoli profesionale.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978.
24. MAGEARU, V. *Chimie analitică, exerciţii şi probleme cu caracter programat.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.
25. MĂRCULEŢIU, V., STOICA, L., CONSTANTINESCU, I. *Aplicaţii de calcul în chimia generală şi anorganică.* Editura Tehnică, Bucureşti, 1976.
26. NENIŢESCU, C. D. *Chimie anorganică, manual pentru anul I licee industriale.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.
27. NENIŢESCU, C. D. *Chimie generală,* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.
28. NENIŢESCU, C. D. *Chimie organică, vol. I şi II.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.
29. NENIŢESCU, C. D., CONSTANTINESCU, T. V. *Chimie — manual pentru anul I de liceu.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1975.
30. NESFÂNTU, I. N. *Chimie organică cu caracter problematizat-programat.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978.
31. NUŢIU, R., TÎRNĂVEANU, A., VÎLCEANU, R. *Exerciţii de chimie organică.* Editura Facla, Timişoara, 1974.
32. PANAIT, C., GHEORGHIU, C., SAVA, M. *Tipuri de reacţii în chimia anorganică — manual pentru licee industriale cu profil de chimie, clasa a XI-a.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.
33. PINCOVSCHI, E., FLOAREA, M., BALTĂ, P. *Tehnologie chimică generală (anorganică), manual pentru licee, anul I, profil chimie industrială.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.
34. Revista de fizică şi chimie. Societatea de Ştiinţe Fizice şi Chimice din R.S.R., Bucureşti, 1975—1987.
35. TĂNASE, D., PODĂREANU, P. *Probleme de chimie pentru licee.* Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1973.
36. URSEANU, F., TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ, C., BOZGA, G. *Probleme de chimie şi de tehnologie chimică,* Editura Tehnică, Bucureşti, 1978.

Anexe

MASELE ATOMICE ALE ELEMENTELOR (date de I.U.P.A.C., 1969)

Denumire	Simbol	Număr atomic	Masă atomică	Denumire	Simbol	Număr atomic	Masă atomică
1	2	3	4	5	6	7	8
Actiniu	Ac	89	227	Heliu	He	2	4,0026
Aluminiu	Al	13	26,9815	Hidrogen	H	1	1,0080
Americiu	Am	95	243	Holmiu	Ho	67	164,9303
Antimoniu	Sb	51	121,75	Indiu	In	49	114,82
Argint	Ag	47	107,868	Iod	I	53	126,9045
Argon	Ar	18	39,948	Iridiu	Ir	77	192,22
Arsen	As	33	74,9216	Kripton	Kr	36	83,80
Astatin	At	85	210	Lantan	La	57	138,9055
Aur	Au	79	196,9665	Lawrenciu	Lr	103	257
Azot	N	7	14,0067	Litiu	Li	3	6,941
Bariu	Ba	56	137,34	Luteţiu	Lu	71	174,97
Beriliu	Be	4	9,01218	Magneziu	Mg	12	24,305
Berkeliu	Bk	97	247	Mangan	Mn	25	54,9380
Bismut	Bi	83	208,9806	Mendeleeviu	Md	101	256
Bor	B	5	10,81	Mercur	Hg	80	200,59
Brom	Br	35	79,904	Molibden	Mo	42	95,94
Cadmiu	Cd	48	112,40	Neodim	Nd	60	144,24
Calciu	Ca	20	40,08	Neon	Ne	10	20,179
Californiu	Cf	98	251	Neptuniu	Np	93	237,0482
Carbon	C	6	12,011	Nichel	Ni	28	58,71
Ceriu	Ce	58	140,12	Niobiu	Nb	41	92,9064
Cesiu	Cs	55	132,9055	Nobeliu	No	102	256
Clor	Cl	17	35,453	Osmiu	Os	76	190,2
Cobalt	Co	27	58,9332	Oxigen	O	8	15,9994
Crom	Cr	24	51,996	Paladiu	Pd	46	106,4
Cupru	Cu	29	63,546	Platină	Pt	78	195,09
Curiu	Cm	96	247	Plumb	Pb	82	207,2
Disprosiu	Dy	66	162,50	Plutoniu	Pu	94	242
Einsteiniu	Es	99	254	Poloniu	Po	84	210
Erbiu	Er	68	167,26	Potasiu	K	19	39,102
Europiu	Eu	63	151,96	Praseodim	Pr	59	140,9077
Fier	Fe	26	55,847	Prometiu	Pm	61	147
Fermiu	Fm	100	257	Protactiniu	Pa	91	231,0359
Fluor	F	9	18,9984	Radiu	Ra	88	226,0254
Fosfor	P	15	30,9738	Radon	Rn	86	222
Franciu	Fr	87	223	Reniu	Re	75	186,2
Gadoliniu	Gd	64	157,25	Rodiu	Rh	45	102,9055
Galiu	Ga	31	69,72	Rubidiu	Rb	37	85,4678
Germaniu	Ge	32	72,59	Ruteniu	Ru	44	101,07
Hafniu	Hf	72	178,49	Samariu	Sm	62	150,4

1	2	3	4	5	6	7	8
Scandiu	Sc	21	44,9559	Titan	Ti	22	47,90
Seleniu	Se	34	78,96	Toriu	Th	90	232,0381
Siliciu	Si	14	28,086	Tuliu	Tm	69	168,9342
Sodiu	Na	11	22,9898	Uraniu	U	92	238,029
Staniu	Sn	50	118,69	Vanadiu	V	23	50,9414
Stronţiu	Sr	38	87,62	Wolfram	W	74	183,85
Sulf	S	16	32,06	Xenon	Xe	54	131,3
Taliu	Tl	81	204,37	Yterbiu	Yb	70	173,04
Tantal	Ta	73	180,9479	Ytriu	Y	39	88,9059
Techneţiu	Tc	43	98,9062	Zinc	Zn	30	65,37
Telur	Te	52	127,60	Zirconiu	Zr	40	91,22
Terbiu	Tb	65	158,9254	—	—	104	—

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Anexa 2

Seria potențialelor electrice

K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au

Legendă: Număr atomic (Z) → 8; Simbolul elementului chimic → O; Denumirea elementului chimic → OXIGEN; Masa atomică → 15,9994

UPA / OADA	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1	1 H HIDROGEN 1,0080																	2 He HELIU 4,0026
2	3 Li LITIU 6,941	4 Be BERILIU 9,01218											5 B BOR 10,81	6 C CARBON 12,011	7 N AZOT 14,0067	8 O OXIGEN 15,9994	9 F FLUOR 18,9984	10 Ne NEON 20,179
3	11 Na SODIU 22,9898	12 Mg MAGNEZIU 24,305											13 Al ALUMINIU 26,9815	14 Si SILICIU 28,086	15 P FOSFOR 30,9738	16 S SULF 32,06	17 Cl CLOR 35,453	18 Ar ARGON 39,948
4	19 K POTASIU 39,102	20 Ca CALCIU 40,08	21 Sc SCANDIU 44,9559	22 Ti TITAN 47,90	23 V VANADIU 50,9414	24 Cr CROM 51,996	25 Mn MANGAN 54,9380	26 Fe FIER 55,847	27 Co COBALT 58,9332	28 Ni NICHEL 58,71	29 Cu CUPRU 63,546	30 Zn ZINC 65,37	31 Ga GALIU 69,72	32 Ge GERMANIU 72,59	33 As ARSEN 74,9216	34 Se SELENIU 78,96	35 Br BROM 79,904	36 Kr KRIPTON 83,80
5	37 Rb RUBIDIU 85,4678	38 Sr STRONTIU 87,62	39 Y YTRIU 88,9059	40 Zr ZIRCONIU 91,22	41 Nb NIOBIU 92,9064	42 Mo MOLIBDEN 95,94	43 Tc TECHNETIU 98,9062	44 Ru RUTENIU 101,07	45 Rh RODIU 102,9055	46 Pd PALADIU 106,4	47 Ag ARGINT 107,868	48 Cd CADMIU 112,40	49 In INDIU 114,82	50 Sn STANIU 118,69	51 Sb ANTIMONIU 121,75	52 Te TELUR 127,60	53 I IOD 126,9045	54 Xe XENON 131,30
6	55 Cs CESIU 132,9055	56 Ba BARIU 137,34	57 La* LANTAN 138,9055	72 Hf HAFNIU 178,49	73 Ta TANTAL 180,9479	74 W WOLFRAM 183,85	75 Re RENIU 186,2	76 Os OSMIU 190,2	77 Ir IRIDIU 192,22	78 Pt PLATINA 195,09	79 Au AUR 196,9666	80 Hg MERCUR 200,59	81 Tl TALIU 204,37	82 Pb PLUMB 207,2	83 Bi BISMUT 208,9806	84 Po POLONIU (210)	85 At ASTATIN (210)	86 Rn RADON (222)
7	87 Fr FRANCIU (223)	88 Ra RADIU 226,0254	89 Ac** ACTINIU (227)	104 ELEMENTUL 104 (Ku) (261)	105 ELEMENTUL 105 (Hn) (262)	106 ELEMENTUL 106 (263)												

LANTANIDE *	58 Ce CERIU 140,12	59 Pr PRASEODIM 140,9077	60 Nd NEODIM 144,24	61 Pm PROMETIU (147)	62 Sm SAMARIU 150,4	63 Eu EUROPIU 151,96	64 Gd GADOLINIU 157,25	65 Tb TERBIU 158,9254	66 Dy DISPROSIU 162,50	67 Ho HOLMIU 164,9303	68 Er ERBIU 167,26	69 Tm TULIU 168,9342	70 Yb YTERBIU 173,04	71 Lu LUTETIU 174,97
ACTINIDE **	90 Th TORIU 232,0381	91 Pa PROTACTINIU 231,0359	92 U URANIU 238,029	93 Np NEPTUNIU 237,0482	94 Pu PLUTONIU (242)	95 Am AMERICIU (243)	96 Cm CURIU (247)	97 Bk BERKELIU (247)	98 Cf CALIFORNIU (251)	99 Es EINSTEINIU (254)	100 Fm FERMIU (257)	101 Md MENDELEEVIU (256)	102 No NOBELIU (256)	103 Lr LAWRENCIU (257)

bs.: Masele atomice în paranteză se referă la izotopul cu viața cea mai lungă.

ANEXA 3

SOLUBILITATEA $S \left[\frac{\text{g substanță anhidră dizolvată}}{\text{100 g apă}}\right]$ CÎTORVA SĂRURI ÎN APĂ LA DIFERITE TEMPERATURI [°C]

Substanța	Solubilitatea substanței anhidre S la temperatura în °C										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NaCl	35,6	35,7	35,85	36,05	36,32	36,72	36,05	37,5	38,05	38,7	39,2
$NaNO_3$	70,7	—	88	—	104,9	—	124,7	—	148,0	—	176,0
Na_2SO_4	—	—	53,25	50,25	48,1	46,6	45,26	—	43,09	—	42,3
Na_2CO_3	6,86	11,98	21,58	39,7	48,9	47,2	46,2	45,2	44,5	44,5	44,5
KNO_3	13,25	21	31,5	45,6	63,9	85,7	109,9	—	169	—	245,2
$Mg(NO_3)_2$	63,9	—	70,5	—	81,8	—	93,7	—	110,9	—	—
K_2SO_4	7,33	9,2	11,15	12,91	14,79	16,5	18,2	—	21,29	—	24,10
$MgSO_4$	—	30,05	35,7	40,8	45,4	—	54,4	—	—	51,5	48
$Ca(NO_3)_2$	101	127	152,6	196	—	—	—	—	—	—	—
$AgNO_3$	115	159,7	215,5	281,7	334,8	400	471	—	652	762	1 024
$CuSO_4$	14,8	18,0	20,9	—	29,0	—	39,1	—	53,6	—	73,6
$ZnSO_4$	41,6	47,1	53,8	61,3	70,4	75,7	76,5	—	66,7	—	60,5

ANEXA 4

SOLUBILITATEA SĂRURILOR UNOR ACIZI ÎN APĂ

Acizii corespunzători: Denumirea	Formula chimică	Metale: +1 K	+1 Na	+2 Ba	+2 Ca	+2 Mg	+3 Al	+3 Cr	+2 Fe	+3 Fe	+2 Mn	+2 Zn	+1 Ag	+1 Hg	+2 Hg	+2 Cu	+2 Pb	+3 Bi	+2 Sn
Acid clorhidric	HCl	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	n	n	s	s	p	—	s
Acid sulfhidric	H_2S	s	s	s	p	s	—	—	n	—	n	n	n	n	n	n	n	n	n
Acid sulfuros	H_2SO_3	s	s	n	n	n	—	—	n	—	n	n	n	n	n	n	n	n	—
Acid sulfuric	H_2SO_4	s	s	n	p	s	s	s	s	s	s	s	p	p	s	s	n	s	s
Acid ortofosforic	H_3PO_4	s	s	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n
Acid carbonic	H_2CO_3	s	s	n	n	n	—	—	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	—
Acid silicic	H_2SiO_3	s	s	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	—	—	n	n	—	—
Acid azotic	HNO_3	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s

cifrele de deasupra simbolurilor metalelor indică valenţa acestora în sărurile respective;

s — sarea care se dizolvă total în apă;

n — sarea care nu se dizolvă în apă;

p — sarea care se dizolvă puţin în apă.

ANEXA 5

REPARTIŢIA ELECTRONILOR ÎN ORBITALI PENTRU ATOMII ELEMENTELOR CHIMICE DIN SISTEMUL PERIODIC

Strat		K	L		M			N				O				P			Q
n		1	2		3			4				5				6			7
Orbital		*s*	*s*	*p*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	H	1																		
2	He	2																		
3	Li	2	1																	
4	Be	2	2																	
5	B	2	2	1																
6	C	2	2	2																
7	N	2	2	3																
8	O	2	2	4																
9	F	2	2	5																
10	Ne	2	2	6																
11	Na	2	2	6	1															
12	Mg	2	2	6	2															
13	Al	2	2	6	2	1														
14	Si	2	2	6	2	2														
15	P	2	2	6	2	3														
16	S	2	2	6	2	4														
17	Cl	2	2	6	2	5														
18	Ar	2	2	6	2	6														
19	K	2	2	6	2	6		1												
20	Ca	2	2	6	2	6		2												
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2												
22	Ti	2	2	6	6	6	2	2												
23	V	2	2	6	2	6	3	2												
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1												
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2												
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2												
27	Co	2	2	6	2	6	7	2												
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2												
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1												
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2												
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1											
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2											

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3											
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4											
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5											
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6											
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1								
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2				
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
61	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2				
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2				
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		2
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		2
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1		2
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6			2
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6			2
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		2
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1		2
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6			2
99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6			2
100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6			2
101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6			2
102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6			2
103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1		2

ANEXA 6

CĂLDURI DE DIZOLVARE* ŞI CĂLDURI DE DILUARE** ALE UNOR ACIZI LA $t=25°C$

Acidul															
HCl		HBr		HI		H_2SO_4		HNO_3		CH_3COOH		H_3PO_4		HCOOH	
n	ΔH_s	n	ΔH_s	n	ΔH_s	n	ΔH_s	n	ΔH_s	n	ΔH_s	n	ΔH_s	n	ΔH_s
1	−5,37	2	−13,86	2	−12,54	0,5	−3,75	0,5	−3,75	0,5	+0,13	1	−1,74	1	−0,17
2	−11,36	3	−15,91	3	−14,81	1	−6,71	1	−3,32	1	+0,15	9	−4,50	2	−0,17
3	−13,36	5	−17,62	5	−17,38	2	−10,02	2	−4,98	1,5	+0,16	20	−5,000	50	−0,13
5	−14,96	6	−18,25	10	−18,50	4	−12,83	3	−5,79	2	+0,15	100	−5,270	100	−0,15
10	−16,16	10	−19,10	20	−18,99	9	−15,98	5	−6,81	4	+0,11	400	−5,31	—	—
20	−16,76	20	−19,47	50	−19,14	99	−17,60	10	−7,31	8	+0,002	—	—	—	—
50	−17,11	50	−19,82	100	−19,18	199	−17,76	20	−7,42	20	−0,17	—	—	—	—
100	−17,23	100	−19,91	500	−19,21	399	−18,12	100	−7,21	50	−0,28	—	—	—	—
300	−17,31	500	−19,94	∞	−19,28	1 599	−19,04	200	−7,18	100	−0,33	—	—	—	—
∞	−17,627	∞	−20,02	—	—	∞	−22,05	∞	−7,53	—	—	—	—	—	—

* Căldura de dizolvare, ΔH_s, reprezintă căldura, în kcal, degajată sau absorbită dizolvînd 1 mol de acid în n moli apă.

** Căldura de diluare este egală cu diferenţa căldurilor de dizolvare corespunzătoare concentraţiilor iniţială şi finală.

n — nr. moli de apă care dizolvă 1 mol de acid.

ANEXA 7

CĂLDURI DE DILUARE* ALE UNOR SOLUŢII APOASE DE SĂRURI ŞI BAZE LA $t=18°C$

Substanţa	n	$n+m$								
		2	5	10	20	50	100	200	400	800
NaCl	10	—	—	0	—	+0,528	+0,655	+0,705	—	—
Na_2SO_4	50	—	—	—	—	0	+0,665	+1,132	+1,383	+1,483
$NaNO_3$	6	—	—	—	—	+1,644	+1,930	+2,096	—	—
Na_2CO_3	30	—	—	—	—	+0,556	+1,190	+1,601	—	—
KOH	3	—	−1,5	—	−2,68	−2,74	−2,75	−2,75	—	—
NaOH	3	—	−2,131	—	−3,283	−3,113	−3,000	−2,940	—	—
$KHSO_4$	20	—	—	—	0	+0,064	+0,030	−0,108	−0,382	−0,766
NH_4Cl	10	—	—	0	—	+0,121	+0,129	+0,129	—	—
$MgCl_2$	10	—	—	0	−2,322	−3,222	−3,526	−3,731	−3,84	−3,93
$CaCl_2$	10	—	—	0	−1,639	−2,225	−2,355	−2,515	—	—
CH_3COONH_4	2	0	−0,544	−0,900	—	−1,494	−1,625	−1,717	—	—

* Căldura de diluare, ΔH_d, reprezintă căldura, în kcal, degajată sau absorbită atunci cînd soluţia unui mol de substanţă, dizolvat în n moli apă la 18°C, se diluează cu m moli apă la aceeaşi temperatură.

n — nr. moli H_2O care dizolvă 1 mol substanţă la 18°C (obţinîndu-se soluţia concentrată);

m — nr. moli H_2O cu care se diluează soluţia concentrată.

POTENȚIALELE NORMALE $E°$ ALE UNOR SISTEME REDOX, ÎN RAPORT CU ELECTRODUL DE HIDROGEN, LA 25°C

Electrodul		Reacția	$E°$ (V)
Forma redusă	Forma oxidată		
Li	Li^+	$Li \rightarrow Li^+ + e$	−3,02
K	K^+	$K \rightarrow K^+ + e$	−2,92
Ca	Ca^{2+}	$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e$	−2,87
Na	Na^+	$Na \rightarrow Na^+ + e$	−2,71
Al	Al^{3+}	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	−1,67
Zn	Zn^{2+}	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	−0,76
Fe	Fe^{2+}	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	−0,44
Cr^{2+}	Cr^{3+}	$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + e$	−0,41
H_2	H^+	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	0
Sn^{2+}	Sn^+	$Sn^{2+} \rightarrow Sn^+ + 2e$	+0,15
Cu^+	Cu^{2+}	$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e$	+0,167
Cu	Cu^{2+}	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	+0,34
HO^-	O_2	$2HO^- \rightarrow {}^1/_2\ O_2 + H_2O + 2e^-$	+0,40
S^{2-}	S	$S^{2-} \rightarrow S + 2e$	+0,48
I^-	I_2	$I^- \rightarrow {}^1/_2\ I_2 + e$	+0,536
Ag	Ag^+	$Ag \rightarrow Ag^+ + e$	+0,80
NO_2	NO_3^-	$NO_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + e$	+0,81
NO	NO_3^-	$NO + 2H_2O \rightarrow NO_3^- + 4H^+ + 3e$	+0,95
ClO_3^-	ClO_4^-	$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+ + e$	+1,0
Br^-	Br^-	$Br^- \rightarrow {}^1/_2\ Br_2 + e$	+1,066
Cl^-	Cl_2	$Cl^- \rightarrow {}^1/_2\ Cl_2 + e$	+1,36
Pb^{2+}	PbO_2	$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e$	+1,46
H_2O	H_2O_2	$2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e$	+1,77
SO_4^{2-}	$S_2O_8^{2-}$	$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e$	+2,05
F^-	F_2	$F^- \rightarrow 1/2F_2 + e$	+2,85

CĂLDURI DE DIZOLVARE ALE UNOR SUBSTANȚE ÎN APĂ

Substanța (1 mol)	Temperatura, °C	H_2O n moli	ΔH_s, kcal/mol	Substanța (1 mol)	Temperatura, °C	H_2O n moli	ΔH_s, kcal/mol
$Al_2(SO_4)_3$	18	∞	−126	$MgCl_2$	18	800	−35,92
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	17	388	−6,80	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	18	∞	−3,4
$AgNO_3$	18	200	+5,44	K_2CO_3	18	400	−6,63
NH_3 (l)	2	200	−3,28	$KMnO_4$	18	400	+10,4
NH_3 (g)	18	200	−8,35	NaOH	18	∞	−10,18
NH_4Cl	18	∞	+3,818	NaCl	18	∞	+1,164
NH_4Br	18	200	+4,45	Na_2CO_3	18	400	−5,63
NH_4I	18	200	+3,56	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	18	400	+16,39
NH_4NO_3	18	∞	+6,47	$Na_2B_4O_7$	18	900	−10,0
$(NH_4)_2SO_4$	18	∞	+2,75	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	18	1 600	+25,85
$Ba(OH)_2$	18	400	−11,78	CH_3COONa	18	200	−3,87
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	15	660	+14,5	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	21	200	+4,6
$BaCl_2$	18	400	−2,07				
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	18	400	+4,92	Acid citric $\cdot H_2O$	15	100	+6,4
$CaCl_2$	18	∞	−18,517				
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	19	400	+4,3	Acid oxalic	15	100	+2,29
CO (g)	18	sat.	−2,76	Acid oxalic $\cdot 2H_2O$	15	100	+8,49
CO_2 (g)	18	sat.	−4,76				
$FeCl_3$	18	1 000	−31,7	Acid salicilic	11	100	+8,5
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	21	1 200	−5,73				
$FeSO_4$	18	400	−14,68	Uree	10,5	660	+3,69
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	18	400	+4,4	Zaharoză	15	200	+0,91

ΔH_s — căldura degajată sau absorbită prin dezvoltarea unui mol de substanță, în kcal/mol,
n — moli apă.